VE RI
TAS

Многоуважаемому гостю
Проф. Д-ру Бенедикту
отъ Лабораторіи
Проф. Лугинина

РУКОВОДСТВО

къ

КАЛОРИМЕТРІИ

НА ОСНОВАНІИ МЕТОДОВЪ,

ВЫРАБОТАННЫХЪ ИЛИ ИСПЫТАННЫХЪ ВЪ ТЕРМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРІИ ПРИ ФИЗИЧЕСКОМЪ ИНСТИТУТѢ МОСКОВСКАГО УНИВЕРСИТЕТА;

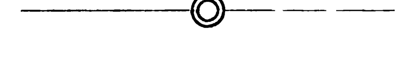
СОСТАВИЛИ

ЭКСТРАОРДИНАРНЫЙ ПРОФЕССОРЪ МОСКОВСКАГО УНИВЕРСИТЕТА

В. Ф. Лугининъ Louguinine

и

А. Н. Щукаревъ.



Типо-литографія Т-ва И. Н. Кушнеревъ и К°. Пименовская улица, соб. домъ.

Москва—1905.

ОГЛАВЛЕНІЕ.

ПРЕДИСЛОВІЕ.

Выпуская въ свѣтъ настоящій трудъ нашъ, мы считаемъ своею обязанностью указать на его особенности и назначеніе. Составляя нашу книгу, мы не имѣли вовсе въ виду дать исчерпывающее изложеніе предмета, разсмотрѣвъ подробно какъ исторію, такъ и практику всѣхъ когда-либо и гдѣ-либо существовавшихъ и существующихъ методовъ калориметріи. Мы предоставляемъ эту задачу другимъ, и если мы въ отдѣльныхъ мѣстахъ нашей книги и позволили себѣ излагать нѣкоторые методы, употреблявшіеся другими изслѣдователями, чаще всего нашими предшественниками, то мы дѣлали это исключительно ради выясненія отличительныхъ особенностей нашихъ методовъ. Мы имѣли въ виду совершенно иную цѣль. Работая въ теченіе многихъ лѣтъ въ области калориметріи, затѣмъ, руководя въ устроенной однимъ изъ насъ Термической Лабораторіи Московскаго Университета калориметрической практикой начинающихъ студентовъ, мы накопили достаточно обширный матеріалъ какъ въ области методовъ, такъ и въ области деталей калориметрическихъ измѣреній.

Зная по личному опыту, сколь важными являются при этихъ довольно сложныхъ измѣреніяхъ часто мелкія и съ виду не особенно важныя потребности постановки опытовъ, какъ много приходится иногда тратить времени на выработку второстепенныхъ, но необходимыхъ деталей, мы рѣшили подѣлиться со всѣми интересующимися данной областью результатами нашей практики.

Мы включили поэтому въ нашу книгу описаніе только тѣхъ методовъ, которые были нами или лично выработаны, или многократно испытаны въ нашей лабораторіи. Мы исключили лишь описаніе способовъ опредѣленія теплотъ горѣнія органическихъ тѣлъ, такъ какъ оно было дано однимъ изъ насъ въ особой книгѣ: «Описаніе различныхъ методовъ определенія теплотъ горѣнія органическихъ соединеній» В. Ф. Лугининъ, Москва 1894 г.

Въ виду того, что многіе изъ описываемыхъ методовъ составляютъ собственность каждаго изъ насъ, въ отдѣльности, мы рѣшили выпустить отдѣльныя главы этой книги подъ отдѣльными подписями. Главы, подписанныя общимъ именемъ, указываютъ на совмѣстную разработку вопроса.

Многіе изъ излагаемыхъ здѣсь методовъ были напечатаны нами въ разное время въ различныхъ періодическихъ изданіяхъ; отдѣльныя подробности ихъ часто излагаются здѣсь впервые.

Что касается общаго характера ихъ, то мы позволяемъ себѣ думать, что онъ въ значительной степени соотвѣтствуетъ традиціямъ школы Реньо, ученикомъ котораго одинъ изъ насъ имѣлъ честь быть.

Мы позволили себѣ надѣяться, что наша книга не будетъ совершенно безполезной для работающихъ въ области калориметріи и термохиміи.

Что касается сочиненій другихъ авторовъ, относящихся къ тому же предмету, то мы можемъ указать на классическій трактакъ Реньо: «Relations des esperiences...», а также на небольшое руководство Бертело «Traité pratique de calorimetrie chimique». Первое мы указываемъ, впрочемъ, не столько какъ непосредственное руководство для читателей, сколько какъ тотъ источникъ, изъ котораго мы почерпали руководящія мысли при выработкѣ нашихъ методовъ.

В. Ф. Лугининъ и А. Н. Щукаревъ.

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

О термометрахъ, употребляемыхъ при калориметрическихъ изслѣдованіяхъ.

Термометры употребляющія при калориметрическихъ изслѣдованіяхъ бываютъ двухъ различныхъ типовъ: а) термометры, служащіе для измѣренія температуръ калориметрическихъ жидкостей, и б) термометры, служащіе для измѣренія болѣе высокихъ температуръ тѣхъ нагрѣвателей, въ которыхъ помѣщается при многихъ калориметрическихъ опредѣленіяхъ (какъ, напр., теплоемкости, теплоты плавленія) изучаемое тѣло, и доходящихъ до 200° и даже болѣе градусовъ.

а) Калориметрическіе термометры.

Для точнаго опредѣленія температуры мы располагаемъ въ настоящее время преимущественно двумя совершенно надежными приборами — газовымъ и ртутнымъ термометрами. Въ послѣднее время сдѣланы, впрочемъ, многочисленныя попытки опредѣлять температуру посредствомъ термическихъ токовъ (приборъ Le Chatelier), или по измѣненію сопротивленія проводника съ температурой (термометры Callander и Griffits). По всей вѣроятности эти два инструмента со временемъ вытѣснятъ изъ употребленія ртутные термометры, ибо показанія, даваемыя ими, гораздо точнѣе показаній ртутныхъ термометровъ; но до настоящаго времени они представляются приборами еще слишкомъ сложными и громоздкими, для того чтобы найти себѣ доступъ, кромѣ рѣдкихъ исключеній, въ калориметрическую практику.

Итакъ, мы можемъ располагать въ настоящее время для точнаго опредѣленія температуры преимущественно газовыми и ртутными термометрами.

Изъ этихъ двухъ инструментовъ первые очевидно даютъ не-

1

сравненно болѣе точные результаты, нежели термометры ртутные, и это по многимъ причинамъ, изъ которыхъ главная состоитъ въ томъ, что коэффиціентъ расширенія газовъ значительно болѣе коэффиціента расширенія ртути; а потому расширеніе той оболочки, въ которой газъ заключенъ, равно какъ и измѣненія, происходящія въ строеніи ея, при употребленіи газовыхъ термометровъ, имѣютъ гораздо меньшее вліяніе на показаніе этихъ инструментовъ, нежели тѣ же измѣненія въ ртутныхъ термометрахъ. Къ сожалѣнію, самое устройство газовыхъ термометровъ до такой степени сложно, что ихъ невозможно употреблять при калориметрическихъ опытахъ. Кромѣ того, показанія этихъ термометровъ вполнѣ достовѣрны только тогда, когда резервуаръ ихъ имѣетъ довольно значительный объемъ сравнительно съ объемомъ такъ называемаго вреднаго пространства этихъ термометровъ; и для того, чтобы можно было пренебречь этимъ послѣднимъ, резервуары газовыхъ термометровъ должны имѣть объемъ — въ 500 и болѣе кубич. сантиметровъ. Но помѣщать подобные резервуары въ калориметръ, въ которомъ кромѣ того должны находиться различные приборы, необходимые при опытѣ, крайне затруднительно; сверхъ того отсчитываніе показаній манометровъ газовыхъ термометровъ требуетъ значительнаго времени. Поэтому намъ приходится отказаться отъ употребленія газовыхъ термометровъ собственно для цѣлей калориметріи.

Тѣмъ не менѣе эти термометры крайне необходимы для калориметріи, если не для непосредственнаго измѣренія температуры при опытахъ, то какъ контрольные инструменты, съ которыми всегда желательно сравнивать (компарировать) и къ показанію которыхъ сводить всѣ данныя, получаемыя посредствомъ ртутныхъ термометровъ.

Такимъ образомъ собственно при калориметрическихъ опытахъ намъ приходится прибѣгать, въ настоящее по крайней мѣрѣ время, исключительно къ ртутнымъ термометрамъ. Термометры эти бываютъ двухъ типовъ: 1) такіе, дѣленія которыхъ нанесены непосредственно на стержнѣ термометра, большею частью прозрачнаго. Эти термометры представляются совершенно однородными и при употребленіи ихъ является почти полная увѣренность, что послѣ нагрѣва они, при охлажденіи, возвращаются къ своему начальному состоянію.

Сверхъ того, такъ какъ они могутъ быть сдѣланы совер-

шенно прозрачными, то всегда есть возможность производить отсчитываніе ихъ спереди и сзади и избѣгать такимъ образомъ ошибки отъ параллакса. Наконецъ, представляя совершенно однородную массу, они нагрѣваются и охлаждаются болѣе быстро, иначе говоря, — лучше слѣдуютъ за температурой той среды, въ которую погружены, сравнительно съ термометрами второго типа, о которыхъ будетъ говорено далѣе. Подобные термометры употребляются большею частью во Франціи и тѣми учеными, которые ознакомились съ французскими пріемами калориметріи.

2) Въ Германіи распространены термометры иного типа. Эти термометры состоятъ изъ резервуара, къ которому припаяна тонкая капиллярная трубка, окруженная другою трубкою, представляющею внѣшнюю оболочку и припаянною къ верхней части резервуара съ ртутью. Внутри этой оболочки, непосредственно за капилляромъ, вставляется особая шкала изъ молочнаго стекла, на которой нанесены дѣленія и поверхъ которой оболочка замыкается запаиваніемъ ими механической аправой. Такимъ образомъ термометръ нѣмецкаго типа (такъ наз. Einschlussthermometer) состоитъ изъ слѣдующихъ различныхъ частей:

1) Резервуара.

2) Припаянной къ нему капиллярной трубки.

3) Внѣшней оболочки.

4) Вставленной въ нее, непосредственно за капилляромъ, шкалы изъ молочнаго стекла. Шкалу эту стараются укрѣпить весьма прочно въ этой оболочкѣ, такъ чтобы положеніе ея не могло измѣниться отъ случайныхъ причинъ.

Легко видѣть, что описанный инструментъ представляетъ существенные недостатки сравнительно съ термометрами перваго типа. Изъ нихъ мы укажемъ на слѣдующіе:

1) Отсчитываніе такого термометра можетъ быть произведено только съ одной стороны, что не даетъ возможности устранять погрѣшности отъ параллакса.

2) Нѣтъ полной гарантіи въ томъ, что послѣ нагрѣва подобнаго термометра, составленнаго изъ разнообразныхъ частей, — онъ вернется при охлажденіи совершенно къ тому состоянію, въ которомъ находился до нагрѣва.

3) Термометры эти, состоя изъ 2-хъ концентрическихъ трубокъ, менѣе чувствительны къ измѣненіямъ тпмпературы той среды, въ которую они погружены, нежели инструменты перваго типа, т.-е. отстаютъ отъ нея.

Тѣмъ не менѣе инструменты эти, оставшіеся въ Германіи какъ наслѣдіе того времени, когда о точномъ измѣреніи температуръ не имѣли надлежащаго понятія, сохранились и до настоящаго времени по слѣдующей причинѣ. Одно изъ несовершенствъ ртутныхъ термометровъ состоитъ въ неполномъ постоянствѣ той исходной точки, отъ которой начинаются шкалы ихъ, а именно температуры тающаго льда. Въ послѣднія 15—20 лѣтъ на это обстоятельство было обращено серьезное вниманіе физиками, занимающимися термометріею, а именно членами международнаго бюро мѣръ и вѣсовъ въ Севрѣ, близъ Парижа, и преимущественно вице-директоромъ его, Гильомомъ, а также въ Шарлотенбургѣ, близъ Берлина, въ такъ называемомъ „Reichsanstalt", гдѣ этимъ вопросомъ много занимался проф. Вибе. Этими учеными былъ опредѣленъ химическій составъ того стекла, при которомъ измѣненіе положенія точки нуля термометровъ — наименьшее, а также найденъ способъ посредствомъ дополнительнаго нагрѣва (въ парахъ сѣры или другихъ жидкостей соотвѣтствующей температуры) значительно уменьшить этотъ источникъ погрѣшности ртутныхъ термометровъ.

Какъ результаты своихъ изысканій французскіе ученые остановились на такъ-называемомъ тугоплавкомъ стеклѣ „Verre-dur", въ составѣ котораго совершенно отсутствуетъ свинецъ и которое состоитъ преимущественно изъ натроваго и известковаго силикатовъ. На термометрахъ, сдѣланныхъ изъ такого стекла, вполнѣ возможно весьма тонкое гравированіе дѣленій шкалы, что, — какъ будетъ показано далѣе, — необходимо для цѣлей точной калориметріи.

Германскіе ученые въ этомъ отношеніи произвели еще болѣе обширные опыты, нежели французскіе, и продолжаютъ ихъ и до настоящаго времени; они выработали типъ стекла, при употребленіи котораго передвиженіе точки нуля почти не имѣетъ мѣста. Но при этомъ они совершенно упустили изъ вида другое свойство, а именно такое строеніе его, при которомъ есть возможность наносить на немъ весьма тонкія черты. Дѣленія, нанесенныя на германскихъ термометрахъ, представляютъ не тонкія, правильныя линіи, а непрерывный рядъ оторванныхъ осколочковъ стекла, разумѣется видныхъ только при отсчитываніи въ лупу, или зрительную трубу.

Въ виду этой частной неудачи, они рѣшили наносить дѣленія не на стержнѣ термометра, а на спеціальной шкалѣ, устано-

вленной непосредственно позади капиляра термометра, т.-е. поневолѣ должны были вернуться къ тому инструменту, отъ котораго они конечно давно отказались бы, если бы возможно было наносить тонкія черты на томъ типѣ стекла, на которомъ они остановились.

Что касается размѣровъ шкалы клориметрическихъ термометровъ, то они опредѣляются на основаніи слѣдующихъ данныхъ.

Калориметрическіе опыты какъ показано будетъ далѣе производятся такимъ образомъ, что подъемъ температуры калориметрической жидкости при нихъ не превышаетъ 3°, много 5°. Это дѣлается потому, что чѣмъ выше подъемъ температуры, тѣмъ значительнѣе потеря тепла калориметромъ черезъ лучеиспусканіе, и хотя количество теряемаго тепла и опредѣляется посредствомъ особыхъ формулъ (см. статью о поправкѣ на радіацію), тѣмъ не менѣе при вычисленіяхъ его нельзя вполнѣ избѣгнуть нѣкоторыхъ, не вполнѣ точно доказанныхъ положеній, а потому и желательно по возможности уменьшить его, и слѣдовательно не допускать подъема температуры выше указанныхъ размѣровъ. Въ послѣднемъ отношеніи, есть также нѣкоторый предѣлъ, ибо при слишкомъ маломъ подъемѣ температуры, такъ называемая личная ошибка наблюдателя является все болѣе и болѣе вліятельнымъ факторомъ. Далѣе необходимо установить ту начальную температуру, при которой опыты должны производиться. У насъ, въ Россіи, въ нашихъ топленыхъ помѣщеніяхъ, такой начальной температурою можно считать 18°. Въ чужихъ краяхъ, гдѣ большею частію работы производятся въ нетопленныхъ помѣщеніяхъ и гдѣ зимняя температура часто лежитъ недалеко отъ 0°, необходимо имѣть калориметрическіе термометры,—различные для различныхъ временъ года: такъ напр. такіе, начальная температура которыхъ (зимнихъ) находилась бы близъ 10—12° (при болѣе низкихъ температурахъ неудобно работать) и другіе, — для работы лѣтомъ, начальная температура которыхъ могла бы лежать близъ 18°. Впрочемъ, иногда въ подобныхъ случаяхъ удобно пользоваться термометрами съ измѣняющимся количествомъ ртути, часть которой можетъ быть, смотря по надобности, удалена въ верхній резервуаръ, при чемъ, разумѣется, точка нуля и вся шкала подобнаго термометра принижается, а также измѣняется и длина самаго градуса. Термометры подобнаго типа были давно уже изобрѣтены во Франціи Вальфердингомъ. Они примѣнялись нѣ-

сколько лѣтъ тому назадъ французскими химиками Шереръ-Кестнеромъ и Менье, при ихъ опредѣленіяхъ теплотъ горѣнія различныхъ сортовъ каменнаго угля. Въ Германіи подобные же термометры извѣстны подъ именемъ „Бекмановскихъ“. При этомъ типѣ термометровъ удобно нанести на шкалѣ не градусы, а произвольныя дѣленія и опредѣлять всякій разъ значеніе ихъ посредствомъ компарированія.

Сообразно съ этими указаніями, шкалу калориметрическихъ термометровъ обыкновеннаго типа можно располагать слѣдующимъ образомъ: точка тающаго льда, съ нѣсколькими дѣленіями выше и ниже ея, соотвѣтственно возможному измѣненію положенія этой точки, далѣе камера, содержащая ртуть; объемъ этой камеры таковъ, что онъ соотвѣтствуетъ всѣй длинѣ капиляра отъ точки нуля до начала дѣленія шкалы; за нею выше по стержню — тѣ 7° или 8°, которые составляютъ собственно шкалу термометра, и наконецъ—верхній резервуаръ, необходимый для калиброванія его, а также для помѣщенія ртути при случайномъ нагрѣвѣ его выше температуры, намѣченной на шкалѣ. Я указываю здѣсь на необходимость наносить на шкалу 7° или 8°, изъ которыхъ только 4° или 5° должны служить собственно для измѣренія подъема температуры. Это дѣлается для того, чтобы всегда имѣть нѣкоторый просторъ при установкѣ начальной температуры при которой производятъ опыты.

Казалось бы, что, увеличивая размѣры резервуара термометра и уменьшая діаметръ канала, можно придать градусамъ его произвольно большую длину, а слѣдовательно неограниченно увеличить точность отсчитываній термометра. Но на практикѣ и тому и другому положены довольно тѣсные предѣлы. Увеличивая емкость резервуара термометра и количество ртути его наполняющаго, мы уменьшаемъ способность его слѣдить за мельчайшими измѣненіями температуры среды, въ которую онъ погруженъ. Кромѣ того, термометръ съ подобнымъ большимъ резервуаромъ становится чрезвычайно хрупкимъ. Наконецъ, на показанія такого термометра могутъ вліять уже измѣненія давленія атмосферы. Уменьшать діаметръ канала термометра точно такъ же нельзя неограниченно, ибо иначе становится крайне ощутительнымъ вліяніе тренія на ходъ ртути въ подобномъ каналѣ: вмѣсто того, чтобы подвигаться ровно и правильно, при медленномъ измѣненіи температуры, ртуть двигается скачками, а при этомъ, разумѣется, теряется точность отсчитываній. Вооб-

ще это вліяніе тренія ртути о каналъ всегда существуетъ, и для того, чтобы преодолѣть его, необходимо передъ каждымъ отсчитываніемъ термометра слегка постукивать его особой деревянной упругой палочкой (смотри ниже).

Итакъ, относительно величины резервуара и длины градусовъ на стержнѣ термометра приходится останавливаться на нѣкоторой средней величинѣ; опытъ показалъ, что допустимымъ можно считать для калориметрическаго термометра резервуаръ, содержащій около 30 — 35 грм. ртути и градусъ длиною въ 40 — 50 млм.; градусъ подобнаго термометра можно раздѣлить на 50 частей. Разстояніе между двумя подобными дѣленіями легко можетъ быть отсчитано въ зрительную трубу, съ точностью $^1/_{10}$ дѣленія, т.-е. $^1/_{500}{}^0$, что при подъемѣ температуры на 3^0 (обыкнов. подъемъ при калорим. опытахъ) даетъ для точности отсчитыванія $^1/_{1500}$-ую. Подобной точности вполнѣ достаточно въ сравненіи съ точностью остальныхъ опредѣленій, сопровождающихъ калориметрическіе опыты. Очевидно, что отсчитывать дѣленія съ точностью $^1/_{10}$ доли возможно только тогда, когда разстояніе между двумя дѣленіями не менѣе нѣкоторой предѣльной величины. Вообще же разстояніе это дѣлаютъ нѣсколько меньшимъ 1-го миллим.

Размѣры тѣхъ калориметрическихъ термометровъ, которые я большею частью употребляю при моихъ опытахъ, слѣдующіе: длина резервуара — 45 мил., длина стержня отъ резервуара до средины нижней камеры—59 мил., отъ средины нижней камеры до начала дѣленій — 8 мил., длина, занимаемая дѣленіями, на стержнѣ—335 мил., верхній конецъ термометра безъ дѣленій, но съ верхней камерой—16 мил., полная длина термометра—463 мил. Длина градуса = 40 мил., а такъ какъ градусъ раздѣленъ на 50 частей, то разстояніе между двумя дѣленіями = $^1/_5$ мил., или 800 микронамъ. Въ резервуарѣ помѣщается немного болѣе 30 грм. ртути. Вообще же резервуары калориметрическихъ термометровъ часто дѣлаются и менѣе, такъ что они содержатъ не болѣе 20—25 грм. ртути; вслѣдствіе этого длина градуса и разстояніе между дѣленіями дѣлается соотвѣтственно меньше.

Придавая моимъ термометрамъ указанные выше размѣры, я руководился слѣдующими разсмотрѣніями. Я считаю чрезвычайно важнымъ, чтобы разстояніе между дѣленіями было возможно бóльшее, и при этомъ толщина дѣленія была бы наименьшая. Извѣстный конструкторъ термометровъ въ Парижѣ — Боденъ

(Baudin) достигъ того, что толщина дѣленій, наносимыхъ имъ на стержни термометровъ, не превышаетъ 20 микроновъ, что при разстояніи въ 800 микроновъ между двумя дѣленіями, принятомъ при моихъ термометрахъ, составляетъ 2,5% этого разстоянія.

Существованіе дѣленій на термометрѣ представляетъ вообще нѣкоторое неудобство для точнаго отсчитыванія ихъ. Всякій, производившій эти отсчитыванія, знаетъ, насколько толщина дѣленій уменьшаетъ точность отдѣльныхъ опредѣленій. Положеніе конца столба ртути на чертѣ, или близъ ея, совершенно прерываетъ правильность наблюденій, какъ это особенно замѣтно бываетъ въ теченіе начальнаго или конечнаго періодовъ опыта, когда измѣненіе температуры калориметрической жидкости происходитъ сравнительно медленно и съ большою правильностью. Когда конецъ столба ртути находится нѣсколько выше или ниже черты, то онъ почти вполнѣ сливается съ нею и положеніе его не можетъ быть вполнѣ точно опредѣлено.

Я считаю по этому несомнѣннымъ, что ширина, занимаемая чертою на шкалѣ термометра, представляетъ вредную величину по отношенію къ разстояніямъ между дѣленіями. У нѣкоторыхъ наблюдателей, вслѣдствіе этого, являлась мысль наносить на шкалѣ термометра одни лишь градусы, безъ дѣленій, и опредѣлять положеніе конца столба ртути, находящагося между двумя градусными дѣленіями, помощію микрометра, помѣщаемаго въ зрительной трубѣ. Къ сожалѣнію, противъ этого способа приходится сдѣлать слѣдующія возраженія:

1) Каналъ стержня на разстояніи между двумя градусами, составляющій при моихъ термометрахъ 40 миллиметровъ, останется при этомъ некалиброванымъ.

2) Отсчитываніе посредствомъ микрометра при быстромъ измѣненіи температуры, которое имѣетъ мѣсто при калориметрическихъ опытахъ,—совершенно невозможно.

Потому для удаленія вреднаго вліянія толщины черты приходится остановиться какъ на средствѣ, на возможномъ увеличеніи разстоянія между дѣленіями и на возможной тонкости этихъ дѣленій. Но увеличивать это разстояніе далѣе извѣстныхъ предѣловъ также невозможно, не придавая термометру такихъ размѣровъ, при которыхъ употребленіе его становится неудобнымъ. Я полагаю, что указанные выше размѣры, а именно 1 мил. между двумя дѣленіями составляютъ крайній предѣлъ достижи-

маго, точно такъ же какъ едва ли возможно нанести на стержнѣ термометра черту тоньше 20 микрон., ибо, если бы даже удалось нанести подобныя дѣленія (Боденъ построилъ термометръ, на которомъ толщина эта равнялась 15 микр.), то это было бы безполезно, ибо отсчитываніе, даже при помощи зрительной трубы, подобной чрезвычайно тонкой черты почти невозможно.

Числа, полученныя при отсчитываніи термометровъ указаннаго типа, должны подвергнуться слѣдующимъ исправленіямъ:

1) На положеніе точки нуля, которое должно быть опредѣляемо передъ каждымъ рядомъ опытовъ, особенно въ томъ случаѣ, когда приходится употреблять два термометра какъ напр. въ случаѣ смѣшенія двухъ жидкостей, имѣющихъ различныя температуры; при опредѣленіяхъ теплотъ нейтрализаціи кислотъ основаніями; въ случаѣ введенія въ особую камеру, помѣщенную въ калориметрѣ, жидкости, находящейся въ какомъ-нибудь резервуарѣ, расположенномъ надъ этой камерой, что имѣетъ мѣсто напр. при термическомъ изученіи сплавовъ и т. п.

Во всѣхъ подобныхъ случаяхъ мы имѣемъ дѣло съ абсолютными температурами обоихъ жидкостей, и должны точно знать положеніе точки нуля обоихъ термометровъ. При опытахъ, производимыхъ въ калориметрѣ съ однимъ только термометромъ, это частое отсчитываніе точки нуля менѣе важно, ибо мы имѣемъ дѣло лишь съ разностью показаній одного и того же термометра. Подобные случаи представляются при опредѣленіяхъ теплотъ: растворенія, горѣнія, скрытыхъ теплотъ испаренія жидкостей и т. п.

2) На полную поправку на калиброваніе. — Международное бюро мѣръ и вѣсовъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ берется произвести подобное калиброваніе и даетъ результаты его въ видѣ особыхъ таблицъ. До настоящаго времени высшія учебныя заведенія и даже отдѣльные профессора могли разсчитыватъ, что бюро исполнитъ для нихъ это калиброваніе, но въ самое послѣднее время, съ уменьшеніемъ личнаго состава бюро, это становится болѣе затруднительнымъ. Надобно замѣтить, что Севрское бюро калибруетъ лишь термометры, раздѣленные на части равной длины, а не равнаго объема (которыя обыкновенно наноситъ Боденъ).

За неимѣніемъ калиброваннаго термометра, термометръ, который долженъ служить при опытахъ, необходимо сравнить съ термометромъ, снабженнымъ таблицей калибраціи.

Съ меньшею точностью (до 0.01°) калиброванiе производится въ технической секцiи Шарлотенбургскаго „Reichsanstalt", причемъ за эту весьма тягостную и крайне добросовѣстно исполняемую работу, взимается лишь очень скромное (сравнительно) вознагражденiе. Наконецъ, при недоступности того и другого способа полученiя поправокъ термометра, необходимо прибѣгнуть къ компарированiю его съ газовымъ термометромъ, хотябы упрощеннаго типа.

Надо замѣтить впрочемъ, что до настоящаго времени калориметрическiе термометры, съ нанесенными на нихъ дѣленiями почти равнаго объема, изготовляемые Боденомъ въ Парижѣ, даютъ точность до 0.01°, что можно считать вполнѣ достаточнымъ сравнительно съ другими источниками погрѣшностей, неизбѣжными при калориметрическихъ опредѣленiяхъ. Исключая случаи опредѣленiя константъ природы.

Поправки на выдающiйся столбъ калориметрическихъ термометровъ производить нѣтъ надобности, такъ какъ подъемъ температуры при калориметрическихъ опытахъ, какъ было сказано, никогда не превышаетъ 3°—5°; а при такомъ подъемѣ поправкою этого рода, можно вполнѣ пренебречь.

Такъ какъ калориметрическiе термометры при опытахъ отчасти погружаются въ калориметрическую жидкость и составляютъ, слѣдовательно, часть нагрѣваемой системы, то мы должны имѣть возможность опредѣлить значенiе въ водѣ этой части и знать по этому: вѣсъ ртути, наполняющей резервуаръ, вѣсъ стекляннаго резервуара и вѣсъ нагруженной части стержня.

Если длина всего стержня $= l$, а вѣсъ его $= a$, и если въ калориметрическую жидкость погружена n-ая часть этого стержня, если затѣмъ вѣсъ ртути, наполняющей резервуаръ $= b$ а вѣсъ стекла этого резервуара $= c$, то значенiе въ водѣ термометра выразится какъ:

$$b \times 0{,}0324 + c \times 0{,}194 + \frac{al}{n} \times 0{,}194$$

гдѣ $\frac{al}{n}$ вѣсъ той части стержня, которая погружена въ калориметрическую жидкость, 0, 0324 = теплоемкость ртути, а 0, 194 = теплоемкость того стекла, которое большею частiю употребляется для изготовленiя термометровъ *).

Отсчитыванiе термометра при калориметрическихъ опытахъ

*) См. статью П. В. Зубова въ журналѣ Русскаго-Физико-Химическаго Общества. „О теплоемкости различнаго рода стеколъ".

должно всегда производиться помощію горизонтальной зрительной трубы.

При опытахъ въ пасмурные дни (весьма обыкновенные въ наши русскія зимы, не рѣдкіе также и въ сѣверной Германіи) я освѣщалъ въ прежніе годы мои калориметрическіе термометры помощію Гейслеровской трубки изъ уранового стекла. Трубка эта состояла изъ двухъ очень близкихъ между собою параллельныхъ частей, представляющихъ видъ буквы *U*; онѣ свѣтились благодаря дѣйствію румкорфовой катушки и располагались непосредственно позади термометровъ. Я нашелъ этотъ способъ освѣщенія весьма удобнымъ, ибо при этомъ стержень термометра почти не нагрѣвается отъ дѣйствія источника свѣта.

b) Укороченные термометры.

Другой типъ термометровъ, употребляющихся въ калориметріи, представляютъ собою укороченные термометры. Ихъ необходимо имѣть цѣлую группу для измѣренія различныхъ температуръ. На каждый изъ этихъ термометровъ обыкновенно наносится лишь часть шкалы; такъ, въ моей лабораторіи употребляется группа термометровъ, изъ которыхъ на каждомъ нанесено не болѣе 20°, при чемъ каждый градусъ раздѣленъ на 5 частей, что при отсчитываніяхъ производимыхъ помощію зрительной трубы до $^1/_{10}$ дѣленія, даетъ $^1/_{50}$°. Эти укороченные термометры устраиваются съ тою цѣлью, чтобы, придавая имъ возможно меньшую длину, уменьшить длину выдающагося изъ нагрѣваемой среды стержня и уменьшить такимъ образомъ поправку на выдающійся столбъ, точное опредѣленіе которой представляетъ нѣкоторое затрудненіе. Въ термометрахъ, употребляющимся въ моей лабораторіи (работы Бодена), дѣленія нанесены на самомъ стержнѣ (впрочемъ въ Берлинѣ, у извѣстнаго конструктора термометровъ Рихтера можно заказать коллекцію подобныхъ термометровъ, но со вставленною шкалою,—нѣмецкаго типа) ртуть въ тѣхъ и другихъ должна находиться подъ давленіемъ атмосферы азота, или углекислоты. Предосторожность эта положительно необходима въ данномъ случаѣ, ибо при продолжительномъ нагрѣвѣ этихъ термометровъ, къ которому приходится прибѣгать при опредѣленіяхъ, напр., теплоемкостей (около 3-хъ часовъ), ртуть легко возгоняется и, слѣдовательно, показанія термометра теряютъ значеніе.

На этихъ термометрахъ должна быть нанесена точка нуля,

нѣсколько дѣленій (около $^1/_2{}^0$) выше и ниже ея; далѣе по стержню термометра располагается камера, соотвѣтствующая объему капиляра отъ нуля до начала собственно дѣленій, нанесенныхъ на стержнѣ; далѣе слѣдуетъ скала съ дѣленіями. Въ моей лабораторіи имѣется коллекція такихъ термометровъ, на которыхъ нанесены слѣдующія дѣленія:

20° — 40°
40° — 60°
60° — 80°
80° — 100°
100° — 120°
120° — 140°
140° — 160°
160° — 180°
180° — 200°
200° — 220°
220° — 240°

Вѣрность дѣленій такихъ термометровъ можетъ быть контролирована или помощію сравненія ихъ съ показаніями воздушнаго термометра, или съ такими же, уже вывѣренными термометрами. Непосредственная вывѣрка ихъ можетъ быть въ настоящее время произведена лишь въ Шарлотенбургѣ, близъ Берлина, въ техническомъ отдѣленіи „Reichsanstalt" и производится обыкновенно съ точностью до 0,01°. Кромѣ „Reichsanstalt", сколько мнѣ извѣстно, вывѣрка эта нигдѣ не производится. Въ Севрѣ вывѣряютъ термометры только до 100°.

Выше дѣленій на шкалѣ такихъ термометровъ помѣщается верхняя камера термометра, надъ которой онъ замыкается и оканчивается маленькимъ стекляннымъ кольцомъ. Полная длина тѣхъ укороченныхъ термометровъ, которые я употребляю, = 15 сант. и едва ли можетъ быть еще болѣе укорочена, не уменьшая чрезмѣрно величины градуса; длина послѣдняго въ моихъ термометрахъ = 5 млм., при чемъ на разстояніе между двумя дѣленіями приходится, слѣдовательно, 1 миллиметръ.

Располагая подобной коллекціей короткихъ термометровъ, не трудно почти вполнѣ избѣгнуть вліянія выдающагося столба, или сдѣлать погрѣшность, отъ него происходящую, совершенно ничтожною. Въ тѣхъ рѣдкихъ случаяхъ, когда приходится имѣть дѣло съ выдающимся столбомъ, поправку на него возможно опредѣлить слѣдующимъ образомъ: въ колбѣ приводятъ въ кипѣ-

ніе жидкость, температура паровъ которой соотвѣтствуетъ той, до которой термометръ долженъ нагрѣваться при опытахъ (колба эта снабжена пароотводной трубкой и вертикальнымъ холодильникомъ). Черезъ пробку, ее запирающую, вставляютъ термометръ и устанавливаютъ его сперва такимъ образомъ, чтобы не было вовсе выдающагося столба, а затѣмъ съ выдающимся столбомъ той длины, которая существовала во время опыта. Разница между показаніями термометра въ этихъ двухъ положеніяхъ его и есть та поправка, которая должна быть прибавлена къ наблюдаемымъ при опытѣ показаніямъ термометра. При этого рода опредѣленіяхъ, какъ показалъ опытъ, нельзя пользоваться кипящими смѣсями жидкостей, хотя бы составъ ихъ и оставался постояннымъ благодаря возвращенію конденсированаго пара. Это обстоятельство объясняется тѣмъ, что температура пара смѣси очень неустойчива, что, конечно, рѣзко отражается на показаніяхъ термометра, непосредственно внесеннаго въ паръ. Благодаря послѣднему обстоятельству такого рода опредѣленія могутъ быть сдѣланы очевидно только для сравнительно небольшого ряда точекъ, соотвѣтственно имѣющемуся набору чистыхъ жидкостей.

Укажемъ въ заключеніе этой статьи на одинъ пріемъ, къ которому весьма часто приходится прибѣгать при работахъ съ термометрами того и другого типа. Очень часто при перевозкѣ термометровъ часть ртути отрывается и наполняетъ верхній резервуаръ ихъ; въ такомъ случаѣ надо маленькою спиртовою лампочкой (а не газовой горѣлкой) нагрѣвать верхній конецъ термометра, въ шарикѣ котораго собралась ртуть, постоянно вертя при этомъ термометръ. Черезъ нѣкоторое время въ верхней камерѣ образуются пары ртути, давленіемъ которыхъ ртуть мгновенно выгоняется изъ нея и соединяется съ остальной массой.

В. Ф. Лугининъ.

ГЛАВА ВТОРАЯ.

О тепловой единицѣ.

Количество теплоты, выдѣляемой или поглощаемой при всякомъ термическомъ процессѣ, измѣряется особенными тепловыми единицами, такъ называемыми *калоріями*. Подъ этимъ названіемъ понимаютъ количество тепла, необходимое для нагрѣванія единицы вѣса воды на 1 градусъ Цельсія. Этого опредѣленія было бы вполнѣ достаточно, если бы теплоемкость воды не измѣнялась съ температурой; этого однако нѣтъ, съ этимъ измѣненіемъ приходится считаться, и для опредѣленія величины калоріи необходимо знать зависимость между теплоемкостью воды и температурою.

Долгое время, на основаніи опытовъ Реньо, принимали, что теплоемкость воды растетъ отъ 0° до 100° и выражается формулою:

$$C_t = 1 + 0{,}00004 + 0{,}000009\, t^2;$$

сообразно съ этимъ принимали за тепловую единицу количество тепла, потребное для нагрѣва единицы вѣса воды отъ 0° до 1°.

Многіе наблюдатели, занимавшіеся тѣмъ же вопросомъ, послѣ Реньо пришли также къ заключенію, что теплоемкость воды увеличивается вмѣстѣ съ температурою. Результаты ихъ опытовъ могутъ быть выражены вообще формулою $C_t = 1 + at + bt^2$, при чемъ для коэффиціентовъ a и b различными авторами получены весьма различныя величины.

Только черезъ 20 лѣтъ послѣ опытовъ Реньо одинъ изъ учениковъ его Пфаундлеръ вмѣстѣ съ Платнеромъ высказалъ сомнѣніе въ точности результатовъ, полученныхъ Реньо. Для разъясненія этого вопроса они произвели рядъ опытовъ, къ сожалѣнію, въ слишкомъ тѣсныхъ предѣлахъ температуръ и съ термометрами, относительно которыхъ они не дали никакихъ указаній; опыты эти показали, что теплоемкость воды увеличи-

вается до 6°, и затѣмъ уменьшается до 13°. По опытамъ Вельтена, который весьма тщательно изслѣдовалъ тотъ же вопросъ, измѣненіе теплоемкости воды съ температурой еще болѣе неправильно: онъ нашелъ, что между 0° и 100° теплоемкость эта имѣетъ три максимума.

Итакъ, до конца семидесятыхъ годовъ прошлаго столѣтія всѣ попытки разрѣшить вопросъ о зависимости между теплоемкостью воды и температурой привели лишь къ противорѣчивымъ результатамъ.

Совершенный переворотъ въ этомъ вопросѣ произвели изслѣдованія американскаго физика Роуленда, напечатанные въ 1879 году въ американскомъ „Journal of Arts and Sciences". Изслѣдуя величину механическаго эквивалента тепла, ученый этотъ коснулся вопроса о теплоемкости воды. Выводя величину E изъ механической работы, затраченной при треніи металлическихъ частей въ водѣ, и производя свои опыты при различныхъ температурахъ воды—между 14° и 36°, онъ нашелъ, что величина механическаго эквивалента тепла въ этихъ предѣлахъ измѣняется вмѣстѣ съ температурою воды. Наблюденное явленіе Роулендъ объясняетъ тѣмъ, что теплоемкость воды измѣняется съ температурою, и на этомъ явленіи онъ основалъ способъ опредѣленія теплоемкости воды при различныхъ температурахъ, способъ, совершенно отличный отъ калориметрическихъ методовъ, до того употреблявшихся. Избравъ одну изъ температуръ, при которыхъ онъ производилъ свои опыты, за ту, при которой, по его мнѣнію, выгодно было бы принять теплоемкость воды за единицу (15°), и раздѣливъ на механическій эквивалентъ, соотвѣтствующій этой температурѣ, механическіе эквиваленты, опредѣленные для другихъ температуръ, Роулендъ получилъ величины теплоемкости воды, соотвѣтствующія этимъ температурамъ. Онъ нашелъ такимъ образомъ, что теплоемкость воды уменьшается между 14° и 30°; этотъ результатъ онъ провѣрилъ рядомъ собственно калориметрическихъ опытовъ, весьма тщательно произведенныхъ. Опыты эти подтвердили результаты его первыхъ изслѣдованій. Роулендъ обратилъ также особое вниманіе на тѣ термометры, которые онъ употреблялъ при своихъ опытахъ; они были имъ тщательно калибрированы, опредѣлено вліяніе на нихъ внѣшняго и внутренняго давленія, и показанія ихъ были провѣрены сравненіемъ съ газовымъ термометромъ. Въ своей работѣ Роулендъ замѣчаетъ, что, только благо-

даря этой тщательной провѣркѣ своихъ термометровъ, ему удалось подмѣтить тѣ закономѣрности, на которыя онъ указалъ.

Англійскіе физики Гриффитсъ и Шульцъ подтвердили вѣрность показаній Роуленда. Они измѣряли теплоемкость воды, нагрѣвая ее помощью гальваническаго тока, проходящаго черезъ спираль, изолированную въ водѣ калориметра. Опыты ихъ, къ сожалѣнію, были произведены въ слишкомъ тѣсныхъ предѣлахъ температуръ для того, чтобы служить для цѣлей калориметріи, а именно лишь между 10° и 20°.

Почти въ одно время съ Гриффитсомъ итальянскіе физики Бартоли и Страчіати произвели весьма тщательное изслѣдованіе надъ зависимостью между телпоемкостью воды и температурою, пользуясь для этого способомъ смѣшенія. При своихъ калориметрическихъ работахъ они употребляли также термометры, тщательно калибрированные и свѣренные съ газовымъ термометромъ; они пришли приблизительно къ тому же заключенію, какъ Роулендъ и Гриффитсъ, а именно, что теплоемкость воды уменьшается съ увеличеніемъ температуры, но нашли, что минимальная величина ея соотвѣтствуетъ нѣсколько иной температурѣ, а именно 20°; по ихъ даннымъ измѣненіе теплоемкости съ температурой оказалось менѣе, чѣмъ у Роуленда.

Въ послѣднее время, въ 1896 году, швейцарскій физикъ Людинъ произвелъ для разрѣшенія того же вопроса тщательныя калориметрическія изслѣдованія. Результаты, имъ полученные приблизительно, подтвердили заключенія, къ которымъ пришли его предшественники, а именно, что теплоемкость воды уменьшается отъ 0° до 20°, достигаетъ при этой температурѣ минимальной величины, затѣмъ растетъ до 87°. Результаты, полученные Людиномъ, для температуры между 10° и 25°, т.-е. въ тѣхъ предѣлахъ, между которыми по преимуществу производятся калориметрическіе опыты, почти совпадаютъ съ числами, которыя были найдены Бартоли и Страчіати. И тѣ и другіе принимаютъ теплоемкость воды при 15° равною единицѣ.

При настоящемъ состояніи нашего знанія, въ виду ряда изслѣдованій, приводящихъ къ одному и тому же заключенію, кажется цѣлесообразнымъ отказаться отъ того опредѣленія калоріи, которое было дано Реньо, и пользоваться для этой цѣли болѣе новыми данными, а именно средними величинами, выведенными изъ опытовъ Бартоли и Страчіати съ одной стороны и Людина—съ другой, какъ было сказано, весьма близкими

между собою. Нужно замѣтить впрочемъ, что разница между результатами, такимъ образомъ полученными, и величинами, вычисленными на основанiи данныхъ Реньо, не особенно значительна. Сравнивая, напримѣръ, тепловое значенiе килограмма воды, т.-е. килограммъ воды умноженнаго на теплоемкость ея, для различныхъ температуръ, мы находимъ, что для 25° (температуры, выше которой рѣдко приходится имѣть дѣло при калориметрическихъ опытахъ) по опытамъ Реньо тепловое значенiе этого килограмма

(ед 0° — 1°) = 1001,56.
по *B. S. L.* (ед 15°) = 999,30.

Разница между обоими числами около 0,2%;

Для болѣе низкой температуры она еще менѣе. Отсюда слѣдуетъ, что результаты калориметрическихъ опытовъ, произведенныхъ до настоящаго времени и вычисляемыхъ по даннымъ Реньо, разнятся отъ вычисленныхъ на основанiи новѣйшихъ данныхъ не болѣе, какъ на 0,2%, и могутъ быть приведены къ нимъ, уменьшивъ прежде полученныя величины на 0,2%.

Приводимъ здѣсь данныя для теплоемкости воды между 10° и 25° (т.-е. для температуръ, при которыхъ преимущественно производятся термохимическiе опыты), вычисленныя на основанiи опытовъ Роуленда, Гриффитса, Бартоли и Страчiати и Людина.

Значенiе теплоемкости воды на основанiи опытовъ этихъ наблюдателей для различныхъ температуръ, при чемъ теплоемкость воды при 15° принята за единицу.

Температура.	Роулендъ.	Гриффитсъ.	Бартоли и Страчiати.	Людинъ.
0°	—	—	1,0069	1,0051
6°	1,0036	—	1,0035	—
10°	1,0019	—	1,0016	1,0010
15°	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
20°	0,9988	0,9984	0,9993	0,9994
25°	0,9971	0,9971	0,9998	0,9993
30°	0,9962	—	1,0015	0,9996
35°	0,9994	—	—	1,0003

Таблица эта взята изъ реферата Варбурга, читаннаго на съѣздѣ германскихъ натуралистовъ въ Мюнхенѣ въ 1899 году.

Въ послѣднее время Каландеръ и Барнесъ изслѣдовали зависимость между теплоемкостью воды и температурою въ предѣлахъ 0° и 60°, и пришли къ результатамъ нѣсколько отличнымъ отъ

предыдущихъ наблюдателей, а именно они нашли, что минимумъ теплоемкости воды находится при 40°, тогда какъ по Людину онъ лежитъ при 25°, по Бартоли и Страчіати при 20°, а по Роуленду при 30°.

Какъ видно изъ приведенной таблицы, данныя, полученныя этими четырьмя учеными, весьма близки между собою; всѣ они показываютъ, что теплоемкость воды уменьшается съ увеличеніемъ температуры: у Роуленда до 30°, у Бартоли и Страчіати— до 20°, у Людина—до 25°; послѣ этой минимальной величины теплоемкость воды снова увеличивается. Опытныя данныя, полученныя Бартоли и Страчіати и Людиномъ, чрезвычайно близки между собою, особенно въ предѣлахъ температуръ 15° и 25°; т.-е. при тѣхъ температурахъ, при которыхъ преимущественно производятся термохимическіе опыты. Мы можемъ принять среднія между ними для опредѣленія значенія теплоемкости воды при различныхъ температурахъ.

Единственное неудобство, представляемое означеннымъ способомъ опредѣленія калоріи, состоитъ въ нѣкоторой произвольности той температуры, при которой теплоемкость воды принимается за единицу. Вмѣстѣ съ Бартоли, Страчіати и Людиномъ мы приняли за таковую 15°, но, очевидно, точно такъ же можно было бы остановиться для этой цѣли и на другой температурѣ, напримѣръ 18°.

Эта неопредѣленность исчезаетъ съ принятіемъ такъ называемой средней калоріи, опредѣляемой помощью ледяного калориметра. Подъ именемъ средней калоріи обозначаютъ 0,01 того количества тепла, которое одинъ граммъ воды, нагрѣтый до 100°, выдѣляетъ при охлажденіи до 0°.

Въ пользу средней калоріи высказывались въ послѣднее время весьма вѣскія мнѣнія. За нее стояли Бунзенъ, Шуллеръ и Варта, Вельтенъ, Дитерици, Оствальдъ и Вюльнеръ. Противъ нея возражаетъ Гриффитсъ, замѣчая, что наблюденія, произведенныя для ея опредѣленія различными учеными, дали для средней калоріи мало сходныя между собою величины. Такъ количество ртути, втянутой въ ледяной калориметръ, при введеніи въ него 1 грамма воды, нагрѣтой до 100°, было найдено:

Бунзеномъ.	15,1 гр.
Шуллеромъ и Варта .	15,442 „
Вельтеномъ	15,47 „

Числа эти разнятся между собою почти на 2,5%, т.-е. значительно болѣе, нежели величины теплоемкости воды, найденныя Роулендомъ, Гриффитсомъ, Бартоли и Страчіати и Людиномъ.

Эта недостаточная точность опредѣленія средней калоріи заставляетъ и насъ отказаться отъ ея употребленія и остановиться для опредѣленія теплотнаго значенія различныхъ массъ воды, употребляемыхъ при калориметрическихъ опытахъ, на теплоемкости ея, выведенной изъ опытовъ Бартоли и Страчіати съ одной стороны и Людина—съ другой, и принимать среднія величины изъ данныхъ, полученныхъ этими учеными, за значеніе теплоемкости воды при температурахъ между 15 и 25 градусами, считая при этомъ теплоемкость воды при 15° за единицу.

Въ заключеніе мы должны упомянуть о томъ, что въ калориметріи и термохиміи употребляются двѣ различныя калоріи: *большая*, обозначаемая символомъ „*Cal*“ и представляющая количество тепла, соотвѣтствующее нагрѣванію килограмма воды на 1°, и *малая*, составляющая 0,001 первой, означаемая знакомъ „*cal*“ и представляющая количество тепла, потребное для нагрѣва 1 грамма воды на 1°.

В. Ф. Лугининъ.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

Калориметръ и его составныя части.

Калориметрами называются вообще приборы, служащіе для измѣренія тепла. Среди нихъ отличаютъ: 1) калориметры съ постоянной температурой, въ которыхъ средствомъ для измѣренія тепла служитъ или измѣненіе объема, претерпѣваемое калориметрической системой, какъ, напр., въ ледяномъ калориметрѣ, или количество конденсированныхъ паровъ воды при температурѣ ея кипѣнія, какъ это имѣетъ мѣсто въ паровомъ калориметрѣ; 2) калориметры съ перемѣнной температурой, въ которыхъ средствомъ для измѣренія тепла служитъ то измѣненіе температуры, которое испытываетъ калориметръ во время опыта.

Мы разсмотримъ въ отдѣльныхъ главахъ какъ ледяной, такъ и паровой калориметры, здѣсь же, говоря объ калориметрѣ, будемъ разумѣть исключительно калориметры второго типа.

Обыкновенный калориметръ состоитъ изъ слѣдующихъ необходимыхъ частей: 1) термометра, служащаго для измѣренія температуры его; 2) калориметрической жидкости, являющейся главной составной частью калориметрической системы; 3) сосуда, въ который налита эта жидкость, или калориметра въ тѣсномъ смыслѣ слова; 4) мѣшалки, служащей для перемѣшиванія калориметрической жидкости, и 5) наконецъ оболочекъ, предохраняющихъ калориметръ отъ случайныхъ температурныхъ измѣненій рабочей комнаты. Говоря о калориметрѣ, нужно упомянуть также о механизмѣ, приводящемъ въ движеніе мѣшалку, и небольшомъ двигателѣ того или другого вида, приводящемъ въ движеніе этотъ механизмъ.

Описаніе главнѣйшихъ типовъ калориметрическихъ термометровъ приведено выше; перейдемъ теперь къ разсмотрѣнію остальныхъ частей калориметрической системы и начнемъ съ калориметрической жидкости.

Въ качествѣ послѣдней употребляется чаще всего вода, какъ вещество наиболѣе доступное въ чистомъ видѣ. Вода, конечно, должна быть взята перегнанная.

Теплоемкость воды при 15°— по предложенію большинства изслѣдователей этого вопроса — въ послѣднее время принимается за единицу. Теплоемкость при другихъ температурахъ приведена выше (стр. 17).

Выборъ воды въ качествѣ калометрической жидкости нельзя, однако, признать вполнѣ удачнымъ. При всѣхъ своихъ прочихъ достоинствахъ, а именно: возможности имѣть ее въ совершенно чистомъ видѣ и въ значительныхъ количествахъ, вода представляетъ въ калориметрическомъ отношеніи тотъ недостатокъ, что обладаетъ очень большою теплоемкостью, вслѣдствіе чего изслѣдованіе помощью обыкновеннаго калориметра такихъ реакцій, которыя сопровождаются сравнительно небольшимъ термическимъ эффектомъ, часто бываетъ очень затруднительнымъ, требуя особыхъ приспособленій (напр. измѣренія температуры помощью электрическаго термометра и т. п.).

Въ настоящее время техника доставляетъ на рынокъ многія изъ органическихъ жидкостей въ такихъ большихъ количествахъ и въ такомъ чистомъ видѣ, что нѣкоторыя изъ нихъ можно было бы съ успѣхомъ употреблять въ качествѣ калориметрической жидкости, хотя бы для изученія реакцій съ малымъ термическимъ эффектомъ, а именно такія жидкости, которыя имѣютъ малую теплоемкость, негигроскопичны, нелетучи и не обладаютъ большимъ удѣльнымъ вѣсомъ. Изъ ряда таковыхъ можно было бы указать на нитробензолъ. Теплоемкость его = 0,3524 (по Реньо), а удѣльный вѣсъ только немногимъ болѣе удѣльнаго вѣса воды (1,187 при 15°); на основаніи этихъ данныхъ подъемъ температуры, производимый данной тепловой реакціей въ калориметрѣ, наполненномъ нитробензономъ, долженъ быть почти вдвое больше, чѣмъ при употребленіи водяного калориметра того же объема. Нитробензолъ негигроскопиченъ, мало летучъ и представляетъ лишь одно неудобство: обладаетъ рѣзкимъ запахомъ, дѣлающимъ непріятнымъ обращеніе съ нимъ.

Можно надѣяться, что со временемъ удастся подобрать и другую какую-либо жидкость, удовлетворяющую тѣмъ же условіямъ, но не имѣющую рѣзкаго запаха. Теплоемкость такого рода жидкости, конечно, должна быть предварительно тщательно изучена.

Въ послѣднее время нѣкоторыми изслѣдователями (Богоявленскимъ) было предложено вернуться къ ртути, какъ калориметрической жидкости, (которую употребляли для той же цѣли еще Фавръ и Зильберманъ), съ тою лишь разницей, что измѣрять измѣненіе температуры этой ртути не измѣненіемъ ея собственнаго объема, какъ это дѣлали Фавръ и Зильберманъ, а помощью особаго термометра, погружаемаго въ эту ртуть. Однако ртуть, какъ калориметрическая жидкость, не представляетъ особыхъ выгодъ, ибо хотя она, и имѣетъ малую теплоемкость, но зато обладаетъ большимъ удѣльнымъ вѣсомъ. Тепловое значеніе единицы объема ртути = 0,41; тепловое значеніе единицы объема нитробензола=0,42. Ртуть, кромѣ того, представляетъ то неудобство, что не позволяетъ пользоваться обычными латунными калориметрическими сосудами; затѣмъ благодаря своему большому удѣльному вѣсу дѣлаетъ болѣе затруднительнымъ закрѣпленіе въ ней камеръ и другихъ подобныхъ приспособленій.

Итакъ, въ настоящее время намъ приходится остановиться на водѣ, какъ наиболѣе удобной калориметрической жидкости.

Переходимъ теперь къ разсмотрѣнію различныхъ формъ калориметрическаго сосуда и мѣшалки, служащей для перемѣшиванія налитой въ него жидкости. Калориметрическій сосудъ дѣлается чаще всего въ видѣ цилиндра, у котораго отношеніе высоты къ діаметру колеблется отъ 1,2—1,5. Это отношеніе имѣетъ свои раціональныя основанія.

Въ самомъ дѣлѣ при конструкціи калориметрическаго сосуда приходится преслѣдовать двѣ цѣли: 1) уменьшать общую поверхность соприкосновенія калориметра съ окружающимъ воздухомъ для уменьшенія радіаціи; 2) уменьшать свободную поверхность калориметрической жидкости для избѣжанія значительной потери послѣдней испареніемъ. Первой цѣли, очевидно, можно лучше достигнуть, приближая форму калориметра къ шару, или, при неудобствѣ шаровой формы, приближая къ единицѣ отношеніе высоты цилиндрическаго калориметра къ его діаметру. Вторая цѣль, очевидно, достигается возможнымъ уменьшеніемъ діаметра калориметрическаго сосуда. Компромиссъ того и другого представляетъ указанное выше отношеніе высоты къ діаметру.

Приводимъ цифры для наиболѣе употребительныхъ размѣровъ калориметрическихъ сосудовъ.

Емкость.	Діаметръ.	Высота.
150 с. с.	6 сант.	7 сант.
200—300 с. с.	7 сант.	8,5 сант.
400 с. с.	7,5 сант.	9 сант.
500 с. с.	8,5 сант.	10 сант.
700 с. с.	9 сант.	13,5 сант.
900 с. с.	10,5 сант.	13,5 сант.
1000 с. с.	10,5 сант.	16 сант.
1200 с. с.	11 сант.	16 сант.
2000 с. с.	13 сант.	17 сант.

Выборъ матеріала, изъ котораго можетъ быть сдѣланъ калориметрическій сосудъ, вообще не безразличенъ, такъ какъ онъ вліяетъ на степень радіаціи, испытываемой калориметромъ во время опыта, и слѣдовательно на величину поправки на эту радіацію. Тѣла съ наименьшей лучеиспускательной способностью, конечно, заслуживаютъ предпочтенія. Среди такихъ на первомъ мѣстѣ должны быть поставлены вообще металлы, и изъ металловъ—платина. Но изготовленіе калориметрическихъ сосудовъ изъ платины обходится очень дорого, поэтому чаще пользуются другими металлами: серебромъ и латунью. Послѣднюю полезно покрывать тонкимъ слоемъ позолоты, которая должна быть тщательно полирована; это предохраняетъ сосудъ отъ окисленія и сохраняетъ наружную поверхность всегда блестящей. Вообще наружная поверхность калориметрическаго сосуда должна быть всегда хорошо полирована.

Только въ рѣдкихъ случаяхъ (за неимѣніемъ платины) и только для такихъ изслѣдованій, въ которыхъ необходимо, чтобы калориметрическая жидкость служила сама средой для термической реакціи, при чемъ эта жидкость способна дѣйствовать на латунь или серебро, — въ качествѣ калориметрическаго сосуда можетъ быть взятъ большой тонкостѣнный химическій стаканъ. Употребленіе стекла въ качествѣ матеріала для калориметрическихъ сосудовъ рѣшительно нельзя рекомендовать на основаніи слѣдующихъ соображеній: 1) стекло обладаетъ почти въ 10 разъ большей лучеиспускательной способностью, чѣмъ серебро; 2) стекло обладаетъ значительной теплоемкостью (около 0,2), различной для различныхъ сортовъ стекла; а такъ какъ стеклянный калориметръ составляетъ значительную часть калориметрической системы, то теплоемкость даннаго стекла должна быть тщательно опредѣлена; при хрупкости подобнаго со-

суда всякая замѣна одного стакана другимъ потребуетъ повторенія опредѣленія теплоемкости стекла, изъ котораго онъ сдѣланъ. 3) Наконецъ, калориметрическая жидкость не можетъ быть налита въ калориметръ вплоть до краевъ его. Если при пользованіи металлическими калориметрами возможно допускать, благодаря хорошей теплопроводности металла, что выступающіе края калориметра имѣютъ температуру тожественную со всей остальной калориметрической системой, то въ случаѣ стеклянннаго калориметра этого нельзя утверждать съ увѣренностью и при пользованіи такимъ сосудомъ границы нагрѣваемой системы въ сущности остаются неопредѣленными.

Для цѣлей замѣны платиноваго калориметра мы могли бы рекомендовать калориметръ изъ платиноваго аплике, конечно, платиновой стороной внутрь, если бы какая-либо мастерская взялась изготовить подобнаго рода аплике. Намъ кажется, что такое аплике лучше всего было бы прокатать на никелѣ: тогда мѣста соединенія краевъ цилиндра со дномъ, а также и шовъ цилиндра легко можно было бы припаять изнутри золотомъ и получить такимъ образомъ калориметрическій сосудъ, совершенно пригодный для наполненія всякаго рода сильно дѣйствующими жидкостями. Тепловое значеніе подобнаго сосуда легко вычислить по анализу образчика подобнаго аплике; нетрудно также и непосредственно опредѣлить теплоемкость полоски такого металла, свернувъ ее въ цилиндрикъ.

Слѣдуетъ замѣтить, что непосредственное опредѣленіе теплоемкости того матеріала, изъ котораго изготовленъ данный калориметрическій сосудъ, является всегда желательнымъ. Для этой цѣли слѣдуетъ или изготовлять особые шарики изъ того же металла, изъ котораго сдѣланъ калориметръ, или отрѣзать отъ листа металла, предназначеннаго для изготовленія калориметра полоски въ 2—3 сантиметра шириной и сворачивать изъ нихъ плотные цилиндрики, вѣсомъ граммовъ въ 20—30. Только въ случаѣ употребленія платиноваго калориметра можно избѣжать непосредственнаго опредѣленія теплоемкости металла, ибо теплоемкость платины хорошо извѣстна.

Нѣсколько замѣчаній должно быть сдѣлано также по поводу самой конструкціи калориметрическаго сосуда. Прежде всего, очевидно, такой сосудъ долженъ быть по возможности легкимъ, для того, чтобы уменьшить тепловое значеніе его. Въ силу этого не слѣдуетъ гнаться за красотой, какъ это часто дѣлаютъ

мастера, не знающіе условій калориметріи, изготовляя калориметрическій сосудъ изъ сравнительно толстаго листа (для чистой пайки краевъ) и затѣмъ стачивая его на токарномъ станкѣ; такой сосудъ будетъ всегда толстостѣненъ. Для изготовленія же калориметрическихъ сосудовъ слѣдуетъ брать исключительно тонкіе листовые металлы и не придавать особаго значенія необходимому при этомъ боковому шву. Только дно калориметра слѣдуетъ дѣлать немного толще, ибо ему приходится очень часто служить опорой такихъ тяжелыхъ предметовъ, какъ калориметрическая бомба, или выдерживать рѣзкіе удары, напр., паденіе тяжелыхъ металлическихъ шариковъ при опредѣленіяхъ теплоемкостей, разбиваніе о дно пробирокъ при нѣкоторыхъ опредѣленіяхъ теплоты растворенія и т. д.

Чистотой и гладкостью припайки этого дна къ цилиндрической части сосуда также не слѣдуетъ прельщаться. Отъ указанныхъ ударовъ такая пайка даетъ часто трещины, что происходитъ иногда во время самаго опыта. Гораздо разумнѣе припаивать дно съ загибкой краевъ его кверху или даже посредствомъ заклепки, въ родѣ того какъ это дѣлаютъ у водяныхъ ведеръ.

Въ послѣднее время во Франціи и въ Германіи изготовляютъ платиновые и серебряные калориметры, цѣльные, давленые, безо всякой пайки. Конечно, подобнаго рода сосуды заслуживаютъ предпочтенія передъ паяными, особенно когда имѣютъ въ виду производить реакціи въ самомъ калориметрѣ (чтобы избѣгнуть дѣйствія нѣкоторыхъ реагентовъ на припайку).

Въ виду того, что послѣ каждаго опыта приходится вынимать калориметръ изъ довольно узкаго гнѣзда водяныхъ оболочекъ для выливанія изъ него воды и вытиранія, полезно для предотвращенія сминанія дѣлать верхній край калориметра завернутымъ (родомъ рантика или ободка), вставляя въ заворотъ прочный прутикъ изъ того же металла, какъ это дѣлаютъ напр. у водяныхъ ведеръ. Малларъ идетъ далѣе и присоединяетъ къ своимъ калориметрамъ такія же откидныя ручки, какія дѣлаютъ у этихъ послѣднихъ. Послѣдняго присоединенія нельзя однако одобрить: подобнаго рода ручки не будутъ никогда достаточно плотно прилегать къ калориметру, и за равенство температуры ихъ съ температурой остальной калориметрической системы трудно ручаться. Вообще слѣдуетъ избѣгать всякихъ, хотя бы и металлическихъ частей, значительно выступающихъ изъ воды калори-

метра, или недостаточно тѣсно съ ней связанныхъ, ибо температуру ихъ во время опыта никогда нельзя считать строго равной температурѣ остальной калориметрической системы.

Четвертой необходимой составной частью всякаго калориметра является мѣшалка, служащая для перемѣшиванія калориметрической жидкости. До сихъ поръ для цѣлей калориметріи предложено два типа мѣшалокъ: вертикальная и гелисоидальная.

Вертикальная мѣшалка состоитъ изъ стержня, къ которому прикрѣплены одна или двѣ серповидныя пластинки (рис. 1); въ послѣднемъ случаѣ для прочности онѣ соединяются рядомъ вертикальныхъ колонокъ. Мѣшалка съ одной пластинкой употребляется только при малыхъ калориметрахъ въ 150—300 с.с. Въ калориметрахъ большихъ размѣровъ удобнѣе пользоваться мѣшалкой съ двумя пластинками, ибо при этомъ условіи розмахъ мѣшалки можетъ быть сдѣланъ вдвое меньшій, такъ какъ одна пластинка будетъ перемѣшивать нижнюю часть калориметра, а другая верхнюю. Мѣшалка при своемъ движеніи ни въ коемъ случаѣ не должна выходить изъ воды калориметра.

Рис. 1.

Пластинки могутъ быть цѣльныя, но чаще ихъ снабжаютъ рядомъ крупныхъ отверстій для устраненія слишкомъ большого тренія мѣшалки о калориметрическую жидкость. Серповидная форма пластинокъ имѣетъ своимъ основаніемъ слѣдующее: внутреннее простраиство серпа оставляетъ въ калориметрѣ свободное мѣсто для постановки описанныхъ ниже камеръ и др. подобныхъ приборовъ, а пространство между концами служитъ мѣстомъ для постановки термометра.

Матеріаломъ для изготовленія мѣшалки обыкновенно служитъ тотъ же металлъ, изъ котораго сдѣланъ самый калориметръ.

Вторымъ типомъ калориметрической мѣшалки является мѣшалка гелисоидальная. Она извѣстна въ двухъ видахъ: 1) въ томъ,

въ которомъ она предложена Бертело, и 2) въ видѣ простого винта, быстро вращающагося въ особой трубкѣ внутри калориметрической жидкости.

Мѣшалка Бертело имѣетъ также нѣсколько видоизмѣненій, послѣднее изъ нихъ представлено на прилагаемомъ рисункѣ. Она состоитъ (см. рис. 2) изъ трехъ вертикальныхъ стержней, нижней и верхней серповидныхъ пластинокъ и винтообразно расположенныхъ между ними пластинокъ. Движеніе такой мѣ-

Рис. 2.

шалки перемѣнное, т.-е. она двигаетъ взадъ и впередъ, оставляя между концами движенія небольшое пространство, въ которое помѣщается термометръ.

Мѣшалка того и другого типа должна быть изолирована отъ металлическихъ частей, связующихъ ее съ механизмомъ, служащимъ для приведенія ея въ движеніе. Эта изоляція въ случаѣ вертикальной мѣшалки производится помощью костяной или эбонитовой смычки, соединяющей стержень ея съ его продолженіемъ, ведущимъ къ механизму. При употребленіи гелисоидальной мѣ-

шалки Бертело для той же цѣли служитъ эбонитовый полукругъ.

Второй типъ гелисоидальныхъ мѣшалокъ образуютъ винты, быстро вращающіеся въ особой трубкѣ, вставляемой въ жидкость калориметра. Эта трубка имѣетъ два отверстія—нижнее и верхнее. Она кончается ниже уровня жидкости въ калориметрѣ и закрыта сверху. При быстромъ вращеніи винтъ засасываетъ калориметрическую жидкость черезъ нижнее отверстіе и гонитъ ее черезъ верхнее боковое отверстіе или обратно, чѣмъ и достигается перемѣшиваніе калориметрической жидкости. Мы не испытывали ихъ въ нашей лабораторіи и потому не можемъ ничего сказать объ ихъ достоинствахъ или недостаткахъ.

Что касается оцѣнки достоинствъ предыдущихъ двухъ типовъ, то принято считать болѣе совершеннымъ типомъ гелисоидальную мѣшалку Бертело, ибо при движеніи ни одна часть ея не выходитъ изъ жидкости калориметра. При движеніи же вертикальной мѣшалки часть вертикальнаго стержня по необходимости періодически то погружается въ калориметрическую жидкость, то выдвигается изъ нея, при чемъ очевидно общая поверхность испаренія калориметрической жидкости измѣняется. Впрочемъ это измѣненіе нужно признать чрезвычайно малымъ; къ тому же есть случаи, когда пользованіе вертикальной мѣшалкой или представляетъ бо̀льшія конструктивныя удобства, или является даже желательнымъ какъ напр., при опредѣленіяхъ теплотъ растворенія по методу, описанному ниже. Что касается вопроса о теплѣ, выдѣляемомъ при перемѣшиваніи треніемъ самой мѣшалки о калориметрическую жидкость, то надо замѣтить, что оно совершенно зависитъ отъ скорости движенія мѣшалки. Въ этомъ отношеніи вертикальная мѣшалка и мѣшалка Бертело, которыми достигается перемѣшиваніе при 30 полныхъ движеніяхъ въ $^1/_2$ минуты, представляютъ преимущество передъ винтовомъ, дѣлающимъ до 200 и болѣе оборотовъ въ минуту; тепло, выдѣляемое при употребленіи первыхъ, значительно менѣе тепла, выдѣляемаго движеніемъ винта. Это тепло настолько мало, что оно почти всѣми изслѣдователями не принимается во вниманіе тѣмъ болѣе, что при строго равномѣрномъ движеніи мѣшалки оно уменьшаетъ или увеличиваетъ величину v—скорости охлажденія или нагрѣва въ такъ наз. начальный періодъ опыта, и такимъ образомъ включается въ выраженіе для поправки. При употреб-

леніи же винтовыхъ мѣшалокъ количество выдѣляемаго ими тепла желательно уже принимать во вниманіе.

Что касается механизмовъ, приводящихъ въ движеніе вертикальную мѣшалку и мѣшалку Бертело, то ихъ устройство видно изъ рисунка 2, а также таблицъ II, IV, VI и VIII. Конечно, эти механизмы могутъ быть и упрощены, особенно механизмъ, приводящій въ движеніе вертикальную мѣшалку.

Въ качествѣ двигателя для этихъ механизмовъ удобнѣе всего пользоваться небольшой динамо-машиной, лишь бы только эта послѣдняя не вращалась слишкомъ быстро. Для вполнѣ правильной работы мѣшалокъ первыхъ двухъ типовъ, какъ сказано, вполнѣ достаточно 30—35 ходовъ въ $^1/_2$ минуты. Большее число движеній уже ведетъ къ разбрызгиванію калориметрической жидкости и къ тому же являеся совершенно излишнимъ. Можно съ успѣхомъ пользоваться маленькими водяными и грузовыми двигателями, но нельзя положительно рекомендовать ни двигателей горячимъ воздухомъ, ни приведенія въ движеніе механизма мѣшалокъ рукой или ногой наблюдателя. Первыя очевидно неудобны потому что требуетъ присутствія вблизи калориметра источника тепла; второй способъ страдаетъ большою неровностью, отвлекая къ тому же вниманіе отъ наблюденій за термометромъ.

Переходимъ теперь къ разсмотрѣнію послѣдней составной части калориметра—предохранительной оболочки, имѣющей своимъ назначеніемъ защищать его отъ случайныхъ теченій воздуха и другихъ неправильныхъ измѣненій температуры внѣшней среды. Мы разсмотримъ здѣсь только тотъ типъ предохранительныхъ оболочекъ, который былъ выработанъ Бертело. Это довольно большой цилиндрическій сосудъ, имѣющій центральное цилиндрическое же гнѣздо *DD* (см. таб. I и VIII), емкостью около 3—4 литровъ и служащее мѣстомъ для помѣщенія калориметра. Гнѣздо это не доходитъ до дна наружнаго сосуда, и устроено такъ что пространство между его дномъ и дномъ перваго, равно какъ и пространство между его стѣнками и боковыми стѣнками наружнаго сосуда наполнены водой. Объемъ этой воды доходитъ до 20 литровъ, и такая масса ея можетъ служить, очевидно, достаточной защитой калориметра отъ всякихъ случайныхъ и неправильныхъ температурныхъ измѣненій наружной среды.

Бертело одѣваетъ эту оболочку сбоковъ и сверху войлокомъ, что конечно полезно для лучшаго предохраненія ея отъ

тѣхъ же измѣненій температуры среды; однако войлокъ, ничѣмъ не закрытый легко подвергается случайному промачиванію и загрязненію. Въ виду послѣдняго не можемъ не рекомендовать принятаго въ нашей лабораторіи закрытія войлока съ боковъ и сверху легкимъ чехломъ изъ никелированной латуни. Можно впрочемъ и не употреблять вовсе войлочной обкладки, а довольствоваться, какъ достаточной защитой, одной толщей воды.

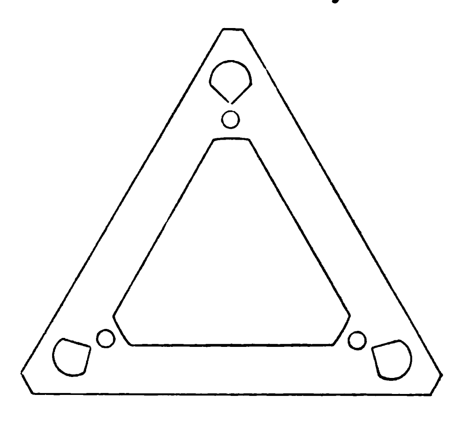
Внутреннія стѣнки гнѣзда должны быть выкрашены бѣлой краской или отполированы, для того что бы тепло, лучеиспускаемое калориметромъ, возможно лучше отражалось обратно на этотъ послѣдній.

На верхней кольцевой крышкѣ внѣшней оболочки Бертело утверждаетъ обыкновенно нѣсколько колонокъ, изъ которыхъ одна служитъ мѣстомъ укрепленія зажима, поддерживающаго въ калориметрѣ термометръ, на другой утверждается зажимъ, удерживающій камеру и другіе приборы, вставляемые въ калориметръ. Одна изъ подобныхъ колонокъ должна быть открыта сверху для того чтобы черезъ нее можно было наполнять оболочку водой. Полезно также снабдить внутреннее кольцевое пространство оболочки мѣшалкой, для того чтобы можно было передъ началомъ опыта перемѣшать воду оболочки; перемѣшиваніе это конечно можно дѣлать отъ руки. Внизу и съ боку оболочки долженъ быть придѣланъ кранъ для выпуска воды. Размѣры оболочекъ, наиболѣе употребительные въ нашей лабораторіи слѣдующіе. Гнѣздо: высота отъ 21 до 25 сант. діаметръ— отъ 17 до 21 сантим. Высота снаружи, считая и войлокъ, отъ 26 до 35 сант. діаметръ наружпый, также вмѣстѣ съ войлокомъ отъ 19 до 38 сант. Въ гнѣздо вставляется калориметрическій сосудъ емкостью отъ 700 куб. сант. до 3 литровъ.

Калориметрическій сосудъ утверждается въ гнѣздѣ оболочекъ на особомъ изолирующемъ его треугольникѣ, сдѣланномъ изъ дерева или эбонита (рис. 3). Калориметрическій сосудъ соприкасается съ этимъ треугольникомъ только въ шести точкахъ, три изъ нихъ, служатъ ему собственно подпоркой, а три другія препятствуютъ случайному сдвиганію его въ стороны. Треугольникъ долженъ плотно входить въ гнѣздо оболочки, и края калориметрическаго сосуда не должны выставляться выше краевъ оболочки.

Иногда въ промежутокъ между стѣнками калориметрическаго сосуда и гнѣзда оболочки вставляютъ еще такъ наз. добавочную

оболочку, представляющую собою цилиндрическій тонкостѣнный сосудъ изъ серебрянаго на мѣди аплике, серебряной стороной къ калориметру. Эта добавочная оболочка ставится не прямо на дно гнѣзда, а также на трехугольникъ подобный тому, на которомъ стоитъ калориметрическій сосудъ. Этотъ послѣдній располагается на своемъ треугольникѣ внутри добавочной оболочки (см. таб. I, V и VIII).



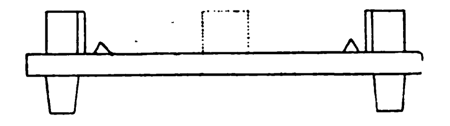


Рис. 3.

Добавочная оболочка имѣетъ своимъ назначеніемъ содѣйствовать болѣе правильному лучеиспусканію.

Оболочка калориметра ставится обыкновенно на особую доску, на которой укрѣпляется и колонка поддерживающая механизмъ для движенія мѣшалки. Доска эта должна быть снабжена винтами для горизонтальной установки ея. Привинчивать оболочку къ доскѣ нѣтъ особой надобности, ибо будучи наполнена водой она является настолько тяжелой, что не передвигается отъ случайныхъ толчковъ во время работы, въ то же время отсутствіе фиксаціи ея положенія позволяетъ легко передвигать ее передъ опытомъ такъ, чтобы мѣшалка во время работы не зацѣпляла за стѣнки калориметрическаго сосуда. Оболочки малыхъ калориметровъ лучше привинчивать къ доскѣ.

А. Н. Щукаревъ.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ.

Калориметрическій опытъ.

Калориметрическій опытъ начинаютъ обыкновенно съ выбора и сборки калориметра. Пусть таковой выбранъ; тогда прежде всего наливаютъ воду въ пространство между стѣнками предохранительной калориметрической оболочки и производятъ эту операцію по крайней мѣрѣ за день до начала самыхъ опытовъ для того чтобы налитая вода успѣла принять температуру комнаты. Послѣ этого приступаютъ къ опредѣленію теплового значенія (иначе значеніе въ водѣ) частей калориметра. Для этого взвѣшиваютъ отдѣльно каждую часть калориметрической системы и умножаютъ полученные вѣса на теплоемкость соотвѣтствующаго матеріала. Нижеслѣдующая таблица даетъ теплоемкости наиболѣе употребительныхъ матеріаловъ, входящихъ въ составъ калориметрической системы.

Платина	0,0032
Серебро (чистое)	0,0057 *)
Латунь	0,0093
Красная мѣдь	0,0094
Стекло	0,200—0,196.
Пробка	0,4852
Пальм. дерево	0,4194
Эбонитъ	0,3387
Аллюминій	0,2189
Ртуть	0,003312

*) Дѣльное серебро имѣетъ иную теплоемкость, мѣняющуюся съ составомъ. А потому теплоемкость его должна быть опредѣлена непосредственно. Впрочемъ, если составъ дѣльнаго серебра извѣстенъ, то его теплоемкость можетъ быть съ достаточнымъ приближеніемъ вычислена, принимая законъ Наумана. Такъ напр. въ Россіи распространено серебро такъ назыв. 84 пробы, т.-е. содержащое $^{84}/_{96} = 87,5\%$ чистаго серебра и 12,5 чистой мѣди; его теплоемкость вычисляется равной 0,00616. Во Франціи и въ Германіи имѣется въ торговлѣ серебро, содержащее 95% чистаго серебра и 5% мѣди. Его теплоемкость вычисляется равной 0,0059.

Надо однако замѣтить, что всѣ приведенныя числа относятся не строго къ температурамъ, при которыхъ обыкновенно производятся калориметрическіе опыты, и были опредѣлены большею частью въ предѣлахъ между 100° и 0° или 20°. Весьма желательно было бы пополнить этотъ пробѣлъ и установить величины теплоемкостей этихъ матеріаловъ, относящіяся къ температурѣ 20—25°. Однако, благодаря сравнительно малой измѣняемости теплоемкости твердыхъ тѣлъ съ температурой, погрѣшность отъ этого происходящая незначительна.

Взвѣшиванія частей калориметрической системы, равно какъ и взвѣшиваніе воды, наливаемой въ калориметръ, мы производимъ обыкновенно на большихъ вѣсахъ съ предѣльной чувствительностью въ 0,01 гр. Для подобныхъ опредѣленій эту точность отвѣшиваній нужно считать вполнѣ достаточной.

Въ виду того, что въ калориметрической практикѣ весьма часто возникаютъ вопросы о границахъ нагрѣваемой системы, или о томъ, какіе приборы или части ихъ считать входящими въ систему, какія нѣтъ, находимъ не безполезнымъ дать здѣсь возможно подробныя указанія по этому поводу. Для опредѣленія границъ нагрѣваемой системы можно руководствоваться слѣдующими общими правилами.

1) Металлическія части или приборы, непосредственно погружающіяся въ калориметрическую жидкость, всегда слѣдуетъ причислять къ калориметрической системѣ цѣликомъ, считая и тѣ части ихъ, которыя выдаются изъ воды (если только эти части непосредственно „металлически“ сообщаются съ другими погруженными металлическими частями).

2) Неметаллическіе приборы причисляются къ системѣ только въ томъ случаѣ и только тѣми долями ихъ, которыя непосредственно погружаются въ воду калориметра; выступающія изъ воды части ихъ, или не металлическія тѣла, не погружающіяся въ воду калориметра,—хотя бы они и соприкасались съ погруженными металлическими частями,—не причисляются къ калориметрической системѣ

На основаніи этихъ правилъ къ калориметрической системѣ причисляются.

1) Калориметрическій сосудъ вмѣстѣ съ мѣшалкой, тогда какъ костяная или деревянная смычка, служащая для соединенія стержня вертикальной мѣшалки съ двигающимъ механизмомъ, а также эбонитовый полукругъ, поддерживающій гелисоидальную мѣ-

шалку Бертело, не причисляются къ системѣ. Однако металлическія винтики, прикрѣпляющіе гелисоидальную мѣшалку къ эбонитовому полукругу, причисляются къ системѣ.

2) Къ системѣ конечно причисляется вся камера, если она металлическая. Если она стеклянная, то лучше ее погружать сполна въ жидкость калориметра; если этого сдѣлать нельзя, то всѣ выдающіяся части камеры должны быть (хотя бы и приблизительно) измѣрены и тепловое значеніе ихъ не должно вводиться въ систему*).

3) Тепловое значеніе пробки, запирающей камеру, если она не погружена въ воду калориметра, не причисляется къ системѣ. Если же пробка погружается въ воду калориметра, то она должна быть причислена къ нагрѣваемой системѣ.

4) Если камера не ставится на дно калориметра, а удерживается въ немъ на вѣсу помощью особаго кольца или зажима, погружающагося въ воду калориметра (таб. I), то 1) это кольцо со всѣми его частями, какъ-то винтомъ и пробковыми внутренними прокладками, должно быть причтено къ нагрѣваемой системѣ, 2) оно должно быть изолировано отъ поддерживающаго его металлическаго стержня помощью эбонитовой или деревянной смыкающей части, которая включается въ систему только погружающейся въ воду частью.

5) Всякіе приборы и приспособленія, укрѣпленные сверху камеры помощью пробки, не погруженной въ воду калориметра, не включаются въ составъ нагрѣваемой системы. Если части эти, какъ напр., трубка, проводящая въ камеру жидкость изъ цилиндра *D* (см. таб. I), погружаются въ жидкость камеры, то погружающіяся части причисляются къ системѣ. Металлическая мѣшалка, вводимая иногда въ камеру, причисляется къ системѣ цѣликомъ.

6) Что касается калориметрическаго термометра, то его те-

---

*) Взвѣшиваніе этихъ частей: какъ-то выдающейся части горлышка и выступающей изъ воды части стеклянной выводной трубочки, конечно, нельзя произвести непосредственно. Поэтому измѣряютъ ихъ длину и діаметръ. Затѣмъ вырѣзаютъ такія же по длинѣ отрѣзки стеклянныхъ трубокъ того же діаметра и состава и взвѣшиваютъ ихъ. Этотъ вѣсъ вычитаютъ изъ общаго вѣса камеры. Подобнымъ же образомъ поступаютъ и въ другихъ случаяхъ, когда хотятъ опредѣлить вѣсъ нѣкоторыхъ частей стеклянныхъ приборовъ, не ломая ихъ. Конечно эти опредѣленія не абсолютно точны, но въ виду того, что подобныя выдающіяся части всегда стараются сдѣлать малыми, этотъ пріемъ можетъ быть допущенъ.

пловое значеніе опредѣляется, какъ было сказано выше, зная: 1) вѣсъ стекла резервуара, 2) вѣсъ всей ртути, наполняющей термометръ и 3) вѣсъ части стержня, погружающейся въ воду калориметра (см. стр. 10). Для термометровъ Baudin эти вѣса обыкновенно опредѣляются при приготовленіи его, и гравированы или на стержнѣ термометра, или на его резервуарѣ. Вѣсъ погруженной части стержня находится, умножая вѣсъ всего стержня на отношеніе длины погруженной части къ длинѣ всего стержня (считая и колечко, которымъ оканчивается термометръ).

Въ случаѣ, если на термометрѣ не нанесены указанныя данныя, то тепловое значеніе его можетъ быть принято равными 0,46 v, гдѣ v объемъ погруженной части термометра. Этотъ пріемъ опредѣленій основывается на томъ, что единицы объема ртути и стекла имѣютъ приблизительно одно и то же тепловое значеніе, въ среднемъ $=0{,}46$. Для опредѣленія v поступаютъ слѣдующимъ образомъ: ставятъ на чашку вѣсовъ стаканчикъ съ водою и погружаютъ въ него термометръ настолько, насколько онъ погружается при опытахъ, привѣсъ на чашкѣ съ водой дастъ объемъ погруженной части термометра.

Наконецъ, тепловое значеніе термометра приблизительно можетъ быть найдено помощью спеціальнаго калориметрическаго опыта, т.-е. погружая въ маленькій калориметръ нагрѣтый (конечно въ предѣлахъ шкалы) изучаемый термометръ.

Всѣ перечисленныя взвѣшиванія и опредѣленія теплового значенія отдѣльныхъ частей калориметрической системы дѣлаются разъ на всегда для цѣлой серіи однородныхъ опытовъ и ихъ нѣтъ надобности повторять передъ каждымъ опытомъ.

Сдѣлавши всѣ эти приготовительныя работы, производятъ грубую сборку всей калориметрической системы, т.-е. вставляютъ въ гнѣздо оболочки калориметрическій сосудъ, укрѣпляютъ мѣшалку и камеру, пробуютъ, правильно ли работаетъ механизмъ, не зацѣпляетъ ли мѣшалка за камеру и за стѣнки калориметра и, наконецъ, помощью градуированнаго цилиндра измѣряютъ количество воды, необходимой для наполненія даннаго калориметра при данныхъ условіяхъ. Этимъ заканчивается предварительная установка.

Переходя къ самому калориметрическому опыту, сбираютъ прежде всего камеру съ ея частями и вообще все то, что должно погружаться въ воду калориметра, и всѣ эти приборы устанавливаютъ внутри *пустого* калориметра, который затѣмъ

и наполняютъ водою. Не слѣдуетъ поступать обратно, т.-е. вливать воду въ пустой калориметръ и затѣмъ погружать въ нее камеру и проч., ибо при установкѣ камеры всегда могутъ обнаружиться нѣкоторыя неправильности въ работѣ мѣшалки, можетъ явится надобность вынуть камеру изъ килориметра и т. д, чего уже будетъ невозможно сдѣлать, не потерявъ нѣкоторой части воды, разъ калориметръ наполненъ ею.

Вода или другая жидкость, наливаемая въ калориметръ, должны быть: 1) приведены къ извѣстной температурѣ: 2) отвѣшены. Для этого, сообразно предварительнымъ измѣреніямъ емкости даннаго калориметра, выбираютъ подходящую колбу, имѣющую достаточно широкое горло для болѣе удобнаго выливанія; колба должна быть снабжена мѣткой на шейкѣ для отмѣриванія какъ разъ того количества жидкости, которое потребно для наполненія калориметра. Можно было бы брать колбу произвольныхъ размѣровъ и выливать изъ нея воду въ калориметръ на глазъ до опредѣленнаго уровня—конечно, отвѣшивая вылитое количество воды,—но этотъ пріемъ приводитъ къ значительнымъ колебаніямъ количества взятой для опыта жидкости, что не особенно желательно.

Вода, служащая для опытовъ, должна быть сохраняема въ особыхъ большихъ бутыляхъ внѣ доступа солнечныхъ лучей или другихъ источниковъ тепла. Бутыль должна быть снабжена внизу стекляннымъ краномъ, а сверху заперта пробкой, снабженной предохранительной трубкой наполненной ватой.

Наливъ воду въ колбу до мѣтки, измѣряютъ температуру ея, соотвѣтственно чему ее подогрѣваютъ или охлаждаютъ (см. главу о поправкѣ на радіацію). Не совѣтуемъ дѣлать эти измѣренія дорогимъ калориметрическимъ термометромъ, дабы избѣжать риска сломать его при этомъ. Вообще слѣдуетъ держаться правила, какъ можно менѣе употреблять калориметрическій термометръ, и даже въ калориметръ вставлять его самымъ послѣднимъ, а вынимать послѣ опыта, первымъ.

Доведя температуру воды, приготовляемой для опыта, до требуемой высоты, колбу тщательно вытираютъ снаружи и взвѣшиваютъ на большихъ вѣсахъ съ точностью до 0,01 грам. Не мѣшаетъ край горла колбы, конечно до взвѣшиванія, слегка смазать жиромъ, ибо при этомъ меньше опасности потерять нѣсколько капель воды при ея выливаніи. Взвѣсивъ колбу, содержимое ея выливаютъ безо всякой потери въ калориметръ, а

опорожненную колбу вновь взвѣшиваютъ; разность этихъ двухъ взвѣшиванiй даетъ вѣсъ воды, влитой въ калориметръ.

Вливъ воду, вторично испытываютъ правильность движенiя мѣшалки и, убѣдившись въ этомъ, вставляютъ въ воду калориметрическiй термометръ. Послѣ этого надѣваютъ на приводъ механизма мѣшалки шнуръ или тонкiй кожанный ремень, употребляемый въ швейныхъ машинахъ, соединяютъ его съ шкивомъ динамо-машины и пускаютъ токъ, регулируя послѣднiй введенiемъ сопротивленiя, а также отклоненiемъ щетокъ отъ линiи наибольшаго дѣйствiя.

Наблюденiя за ходомъ калориметрическаго термометра слѣдуетъ вести не иначе какъ съ помощью зрительной трубы. Только при этомъ условiи возможно дѣйствительно отсчитывать десятыя доли дѣленiя; наблюденiя невооруженнымъ глазомъ, или даже помощью лупы всегда даютъ неизбѣжный паралаксъ и потому, строго говоря, не позволяютъ измѣрять температуру точнѣе нежели до $^1/_4$ дѣленiя шкалы.

Зрительная труба служащая для этихъ наблюденiй не должна имѣть ни слишкомъ малое, ни слишкомъ большое фокусное разстоянiе. Въ первомъ случаѣ наблюдатель необходимо располагается близко къ калориметру и можетъ влiять на правильность его лучеиспусканiя, тепломъ своего тѣла; во второмъ случаѣ: 1) дѣленiя термометра кажутся очень мелкими и 2) наблюдатель, принужденный въ нѣкоторыхъ случаяхъ переходить между двумя отсчитыванiями отъ трубы къ калориметру, чтобы совершить здѣсь необходимыя операцiи, будетъ передвигаться по необходимости быстро, вызывая въ окружающемъ воздухѣ нежелательныя и рѣзкiя теченiя (послѣдняго можно впрочемъ избѣжать если работать вдвоемъ). Наиболѣе удобными являются трубы съ фокуснымъ разстоянiемъ отъ $^3/_4$ до 1 метра при увеличенiи приблизительно въ 6—9 разъ. Зрительная труба должна быть устроена такимъ образомъ, чтобы она могла быть перемѣщаема вверхъ и внизъ по вертикальной колоннѣ, оставаясь сама себѣ параллельной; при этомъ весь приборъ походитъ на упрощенный катетометръ. Также желательно, чтобы трубка была снабжена винтами и уровнемъ для приблизительной горизонтальной установки. Присутствiе въ окулярѣ трубы микрометра, или даже перекрестныхъ нитей не только не полезно, но часто является даже помѣхой для отсчитыванiй.

Наблюдающiй долженъ привыкнуть раздѣлять на глазъ дѣленiя

термометра на десять (а если можно и на двадцать) частей. Отсчитываніе на глазъ десятыхъ долей дѣленій термометра (въ случаѣ если длина послѣдняго около 1 милл.), но только не менѣе точно чѣмъ отсчитываніе по скалѣ или помощью какого-либо микрометра, но, наоборотъ, гораздо болѣе точно, ибо глазъ человѣческій способенъ очень точно оцѣнивать доли небольшихъ длинъ. Опытъ нашей лабораторіи показалъ, что пріобрѣсти необходимый для этого навыкъ весьма легко.

Отсчитыванія калориметрическаго термометра ведутся во все время опыта, отъ начала его до конца неизмѣнно черезъ равные промежутки времени (обыкновенно въ 30 сек. каждый). Основанія для этого указаны въ главѣ о поправкѣ на радіацію. Для производства такихъ отсчитываній наблюдатель долженъ имѣть передъ собой секундомѣръ (можно впрочемъ пользоваться и обыкновенными карманными часами съ достаточно большой секундной стрѣлкой). Этотъ секундометръ слѣдуетъ класть поблизости отъ зрительной трубы.

Когда опыты производятъ вдвоемъ (что въ нѣкоторыхъ случаяхъ необходимо, а для начинающихъ всегда удобнѣе), то одинъ изъ наблюдателей слѣдитъ за секундомѣромъ и диктуетъ другому время отсчитываній. Этотъ диктантъ удобно слагать изъ двухъ половинъ: такъ напр., за 3 сек. до наступленія требуемаго момента диктующій говоритъ наблюдателю: „вниманіе!" въ это время наблюдатель приблизительно оцѣниваетъ положеніе столба ртути по отношенію къ дѣленіямъ термометра и при словѣ диктующаго „отсчетъ!" точно отмѣчаетъ это положеніе. Полезно, особенно для начинающихъ, даже и при работѣ безъ сотрудника всякое отсчитываніе термометра слагать собственно изъ двухъ половинъ: изъ предварительной оцѣнки положенія ртути по отношенію къ дѣленіямъ шкалы, которую слѣдуетъ производить также секунды за 3 до собственно отсчитыванія, и изъ самаго отсчитыванія.

Благодаря узкости капиллярнаго канала большинство калориметрическихъ термометровъ имѣютъ свойство, которое можно назвать „лѣностью". Это свойство состоитъ въ томъ, что ртуть въ термометрѣ передвигается неправильно, скачками. Избѣжать этой неправильности движеній термометра строго говоря, нѣтъ возможности, но можно устроиться такъ, чтобы отсчитыванія совпадали всякій разъ съ концомъ паузы въ движеніи ртути. Для этого достаточно передъ каждымъ отсчитываніемъ слегка

ударять термометръ деревянной палочкой. Подобное постукиваніе особенно важно при продолжительныхъ опытахъ, для которыхъ опредѣленіе скорости охлажденія или нагрѣва въ начальный и конечный періоды играетъ большую роль. Постукиванія термометра передъ отсчитываніями можно производить особою тонкою деревянною палочкою въ родѣ вязальной спицы, при этомъ полезно надѣвать на ударяющій конецъ ея кусокъ каучуковой трубки и производить ударъ именно этой одѣтой частью. Ударъ палочки, одѣтой каучукомъ, какъ замѣчено нами, лучше содѣйствуетъ нарушенію задержанія ртути въ каналѣ.

Не слѣдуетъ торопиться началомъ собственно опыта, т.-е. началомъ веденія записей термометра. Весьма часто бываетъ, особенно когда въ калориметръ вставлена камера, содержащая въ себѣ, значительное количество какой-либо жидкости, температура который не вполнѣ совпадаетъ съ температурой воды калориметра, что начальныя наблюденія хода термометра даютъ величину его нѣсколько отличную отъ послѣдующихъ наблюденій. Это зависитъ отъ того, что не всѣ части калориметрической системы успѣли принять температуру только что налитой воды; поэтому всегда полезно послѣ начала работы мѣшалки нѣсколько обождать, давъ время всѣмъ частямъ собраннаго прибора принять одну и ту же температуру.

Отдѣльныя наблюденія термометра, образующія калориметрическій опытъ, раздѣляются на три періода. Одиннадцать первыхъ наблюденій, охватывающія 10 полуминутныхъ промежутковъ, образуютъ собою такъ называемый начальный періодъ опыта. Они служатъ для опредѣленія скорости радіаціи, испытываемой калориметромъ до наступленія въ немъ тепловой реакціи, или вообще до введенія въ него тепла. Эта скорость, обозначается въ дальнѣйшемъ черезъ v, и точная величина ея находятся вычитаніемъ перваго наблюденія изъ одиннадцатаго (конечнаго наблюденія начальнаго періода) и раздѣленіемъ разности на 10. Не слѣдуетъ, однако, пренебрегать отдѣльными наблюденіями за ходомъ термометра въ теченіе всего начальнаго періода, ибо часто бываетъ (даже при указанной выше предосторожности, благодаря продолжающемуся еще выравниванію температуры частей системы), что первыя измѣренія скорости v даютъ величину ея нѣсколько отличную отъ послѣдующихъ наблюденій. Конечно, въ этомъ случаѣ эти наблюденія должны быть отброшены и начальный періодъ начатъ снова. Такимъ образомъ только пол-

ный рядъ всѣхъ одиннадцати наблюденій, соотвѣтствующихъ начальному періоду, даетъ увѣренность въ томъ, что 1) эти наблюденія были начаты не слишкомъ рано и 2) что въ теченіе всего этого періода калориметръ не испыталъ какого-либо рѣзкаго термическаго вліянія со стороны внѣшней среды.

Тотчасъ послѣ одиннадцатаго отсчитыванія производятъ въ калориметрѣ термическую реакцію, или вводятъ въ него нагрѣтое тѣло. Этотъ актъ удобно отмѣтить какимъ-либо образомъ въ журналѣ температурныхъ записей. Мы достигаемъ послѣдняго тѣмъ, что проводимъ подъ послѣднимъ отсчитываніемъ начальнаго періода горизонтальную черту.

Рядъ послѣдующихъ наблюденій калориметрическаго термометра, до наступленія вполнѣ равномѣрнаго хода его (чаще всего паденія, хотя иногда и роста) образуетъ такъ называемый главный періодъ калориметрическаго опыта. Эти наблюденія ведутся такъ же строго черезъ $^1/_2$ минуты безъ всякаго перерыва, между начальнымъ и главнымъ періодами, т.-е. такъ, что первое наблюденіе главнаго періода производится черезъ 30 секундъ послѣ послѣдняго наблюденія начальнаго періода. Никакія операціи, производимыя въ калориметрѣ (напр., введеніе нагрѣтаго тѣла или какой-либо реагирующей жидкости), какъ бы существенны онѣ ни были, не должны прерывать правильности отсчитываній.

Благодаря быстрому росту (или паденію) температуры, происходящему отъ термической реакціи въ калориметрѣ, очень часто бываетъ трудно уловить точно показанія быстро двигающагося столба ртути, особенно въ первые промежутки главнаго періода. Этимъ не слѣдуетъ смущаться и не слѣдуетъ считать опытъ потеряннымъ. Какъ показываетъ анализъ формулы поправки на радіацію, для которой собственно и ведутся эти отсчитыванія, меньшая сравнительно точность первыхъ отсчитываній главнаго періода не вліяетъ ощутительно на величину этой поправки, конечно предполагая, что послѣднее отсчитываніе начальнаго періода, равно какъ и послѣднее отсчитываніе главнаго періода (когда термометръ начнетъ измѣняться уже медленно) произведены съ полной точностью, допустимой даннымъ раздѣленіемъ термометра (напримѣръ, до 0,002° при дѣленіи термометра на $^1/_{50}$°). Въ силу этого при первыхъ отсчитываніяхъ главнаго періода возможно довольствоваться точностью, доходящей лишь до 0,01° или даже до 0,02°.

Весьма часто бываетъ, что при очень энергичныхъ реакціяхъ, термометръ въ первые промежутки главнаго періода растетъ настолько быстро, что его не удается отсчитать даже съ этой меньшей точностью; очень часто бываетъ также, что конецъ быстро двигающейся ртути попадетъ въ часть термометра, сравнительно хуже освѣщенную. Начинающій, растерявшись, готовъ уже бываетъ отказаться отъ продолженія подобнаго опыта,—это однако неправильно. Опытъ можно считать еще не совсѣмъ потеряннымъ, если только въ журналѣ наблюденій отмѣтить особымъ знакомъ (напр., черточкой), что сдѣланъ былъ пропускъ однаго отсчитыванія. Если слѣдующее отсчитываніе можно уже произвести съ требуемой выше точностью, то вмѣсто пропущеннаго отсчитыванія можно поставить среднее между предыдущимъ и послѣдующимъ показаніями. Какъ показываетъ анализъ формулы поправки на радіацію, такого рода допущеніе также не очень вліяетъ на точность этой поправки.

Однако отнюдь не слѣдуетъ пропускать отсчитываній главнаго періода совершенно безо всякой отмѣтки пропуска въ журналѣ опыта, ибо подобный пропускъ повѣдетъ къ сокращенію числа n промежутковъ главнаго періода, что уже существенно отразится на величинѣ вычисляемой поправки.

Конецъ главнаго періода наступаетъ тогда, когда калориметрическій термометръ, поднявшись до извѣстной высоты, начнетъ обратно и притомъ строго равномѣрно падать (рѣже расти), т.-е. вообще измѣняться строго равномѣрно. Очень часто наблюдается слѣдующее: достигнувъ максимума, который, замѣтимъ кстати, ни наблюдать, ни записывать нѣтъ никакой надобности (см. главу о поправкѣ), термометръ начинаетъ, иногда послѣ нѣкотораго періода неподвижности, падать сначала медленно, а затѣмъ нѣсколько скорѣе и наконецъ равномѣрно. Конецъ главнаго періода и начало конечнаго періода слѣдуетъ отмѣтить лишь тамъ, гдѣ начинается это равномѣрное паденіе. Вообще не слѣдуетъ торопиться началомъ конечнаго періода. Какъ показываетъ разсмотрѣніе приведенной ниже формулы, служащей для вычисленія поправки, отодвиганіе конца главнаго періода въ сторону конечнаго, теоретически не должно измѣнять ея величины. Наступленіе конца главнаго періода отмѣчается въ журналѣ также тѣмъ, что отдѣляютъ послѣднее отсчитываніе его отъ послѣдущихъ, горизонтальной чертой.

10 отсчитываній калориметрическаго термометра, произведенныхъ по окончаніи главнаго періода черезъ тѣ же промежутки времени, образуютъ собою такъ называемый конечный періодъ опыта. Они служатъ для опредѣленія величины v'—скорости охлажденія, соотвѣтствующей той разности температуры калориметра и окружающей среды, которая вызвана термической реакціей. Этотъ періодъ совершенно подобенъ начальному періоду, и все сказанное по отношенію къ первому относится и къ послѣднему.

Такъ какъ результатъ каждаго калориметрическаго опыта вычисляется изъ весьма большого числа цифровыхъ данныхъ, то очевидно полезно всегда держаться одного пріема или шаблона ихъ записи. Хотя выработка подобнаго шаблона, конечно, должна быть предоставлена привычкамъ отдѣльнаго изслѣдователя, однако все же нѣкоторыя правила здѣсь могутъ быть приняты, какъ результатъ установившейся уже практики.

1) Удобно посвящать отдѣльную страницу записной книги записямъ взвѣшиваній отдѣльныхъ частей калориметрической системы, равно какъ частей термометра, а также состава взятыхъ въ работу реактивовъ и т. п.

2) Каждому опыту также лучше посвящать цѣльную страницу, отдѣливъ тутъ же мѣсто—а лучше даже цѣльную сосѣднюю страницу тетради — результатамъ вычисленій опыта. На страницѣ, посвященной записи собственно опыта, пишется наверху № опыта; затѣмъ на верхнихъ строкахъ результаты отвѣшиваній взятыхъ въ реакцію веществъ, а также и воды, налитой въ калориметръ. Затѣмъ ниже, лѣвѣй, записывается № калориметрическаго термометра и тутъ же рядомъ пишется повѣрка точки его нуля. Далѣе, ниже, слѣдуетъ запись отдѣльныхъ отсчитываній. На той же страницѣ съ правой стороны записываютъ № термометра, находящагося въ нагрѣвателѣ, если опредѣляютъ теплоемкость или вообще имѣютъ дѣло со вторымъ термометромъ. Тутъ же слѣдуетъ отмѣтить показанія его въ тающемъ льдѣ, величину выдающагося столба и поправку на этотъ столбъ. Далѣе слѣдуютъ записи показаній этого термометра.

Если при опытѣ приходится пользоваться двумя калориметрическими термометрами, какъ, напр., при опредѣленіяхъ теплотъ нейтрализаціи, то отсчитыванія второго термометра записываются также въ сторонѣ, при этомъ на особой стра-

ницѣ должны быть записаны результаты компараціи второго термометра съ первымъ, а также показанія его точки 0 въ тающемъ льдѣ.

Въ концѣ книги приложены принятыя въ нашей лабораторіи таблички для веденія записей калориметрическихъ опытовъ. Ихъ слѣдуетъ оторвать отъ книги и сложить тетрадкой. Каждая табличка вмѣщаетъ три опыта.

По окончаніи опыта приборъ разбирается. Первымъ вынимается калориметрическій термометръ, затѣмъ камера и другіе приборы, вставленные въ калориметръ, послѣ этого самъ калориметрическій сосудъ, вода котораго и выливается. Всѣ вынутыя части тщательно вытираются, просушиваются и ставятся на мѣсто.

А. Н. Щукаревъ.

ГЛАВА ПЯТАЯ.

О помѣщеніи, пригодномъ для производства калориметрическихъ работъ.

Разсмотримъ теперь тѣ условія, которымъ должна удовлетворять та комната, въ которой производятся калориметрическіе опыты. Она должна быть высока и обширна. Надобно по возможности избѣгать того, чтобы въ ней работало болѣе одного наблюдателя; если необходимо помѣстить въ ней нѣсколько лицъ, то на каждаго должно приходиться не менѣе 20 квадр. метр. поверхности при высотѣ комнаты не менѣе 4-хъ метровъ; наблюдатели должны быть отдѣлены другъ отъ друга ширмами. Комната должна освѣщаться большими окнами съ двойными рамами, по возможности направленными на сѣверъ, ибо при расположеніи оконъ на югъ гораздо труднѣе достигнуть постоянства температуры, составляющаго необходимое условіе при подобнаго рода изслѣдованіяхъ. Желательно также, чтобы само зданіе было каменное, съ толстыми стѣнами.

Постоянства температуры во время опытнаго періода можно достигать вобще пріемами, различными для различныхъ климатовъ. Такъ, напримѣръ, я достигалъ этого постоянства въ моей бывшей петербургской лабораторіи тѣмъ, что сильно топилъ большія голландскія печи, въ ней расположенныя, поздно вечеромъ наканунѣ опыта; ночью, или передъ утромъ заслонки закрывались, и ровное лучеиспусканіе печей поддерживало въ комнатѣ приблизительно постоянную температуру въ теченіе опытнаго времени, т.-е. 4 или 5 часовъ; въ случаѣ пониженія температуры достаточно было зажечь въ одномъ, или двухъ углахъ комнаты по обыкновенной газовой горѣлкѣ, которую можно было регулировать.

При другихъ, болѣе мягкихъ климатахъ можно достигнуть постоянства температуры иными способами. Въ Копенгагенѣ

извѣстный термохимикъ Томсенъ достигалъ постоянства температуры въ своей лабораторіи, располагая въ подвалѣ ея маленькій котелокъ, нагрѣваемый газовой горѣлкой; отъ котелка этого шла мѣдная трубка, загнутая спиралью между двойными рамами окна его рабочей комнаты. При такомъ паровомъ отопленіи температура лабораторіи, по словамъ Томсена, крайне постоянна. При еще болѣе мягкомъ климатѣ, въ Парижѣ, я располагалъ между двойными рамами оконъ моей рабочей комнаты рядъ газовыхъ горѣлокъ, регулируемыхъ изнутри; внутренняя рама каждаго окна имѣла одно стекло, поднимаемое и опускаемое посредствомъ противовѣса; черезъ образованное такимъ образомъ отверстіе воздухъ, нагрѣтый между рамами, проникалъ внутрь комнаты и противодѣйствовалъ ея охлажденію. Горѣлки и стекло устанавливались соотвѣтственно наружной температурѣ такъ, чтобы въ комнатѣ поддерживалась одна и та же температура, которую при моихъ опытахъ я устанавливалъ равною 18°. Наружныя стѣны зданія были отдѣлены отъ самой рабочей комнаты кирпичною перегородкою, и комната была окружена такимъ образомъ воздушною оболочкою толщиной въ 15 ст.; двери ея выходили въ топленую прихожую.

Термохимикъ Стоманъ производилъ свои опыты подъ землею, въ подвальной комнатѣ, при искусственномъ освѣщеніи посредствомъ электрическихъ лампочекъ.

Наконецъ въ послѣднюю зиму въ Парижѣ, въ маленькой комнатѣ, которая была предоставлена въ мое распоряженіе проф. Валераномъ въ его лабораторіи въ Сорбоннѣ, мнѣ удалось установить весьма постоянную температуру помощію слѣдующихъ приспособленій. Въ одно очень большое окно этой комнаты я вставилъ вторую раму, верхняя часть которой сообщалась съ внутренностью лабораторіи; нижняя часть пространства, между обѣими рамами оставалась открытою и въ ней устанавливалась горизонтально трубка газоваго провода съ 4 вертикальными, регулируемыми горѣлками, снабженными коническими защитительными колпачками изъ асбеста.

Собственно отопленіе этой комнаты было водяное, однимъ радіаторомъ. Кромѣ того, въ дальнемъ углу ея помѣщалась маленькая газовая печка, снабженная газовымъ регуляторомъ Ру. Комната была защищена отъ ея лучеиспусканія деревянной высокой ширмой.

Утромъ, часовъ въ 8—9, я доводилъ температуру комнаты

до желаемой высоты помощью радіатора водяного отопленія; около 12 часовъ дня послѣдній закрывался. Дальнѣйшее постоянство температуры достигалось помощью газовой печи. При сильныхъ морозахъ зажигались горѣлки между окнами.

Комната эта сообщалась съ прихожей довольно длиннымъ коридоромъ; входная дверь этого коридора была обита войлокомъ и была снабжена сильной пружиной. Кромѣ того, дверь, ведущая изъ коридора въ комнату была снабжена тамбуромъ и также обита войлокомъ.

Въ коридорѣ находилась также маленькая газовая печь, которую я впрочемъ топилъ весьма рѣдко.

Благодаря всѣмъ этимъ приспособленіямъ мнѣ удавалось установить и поддерживать въ теченіе нѣсколькихъ часовъ весьма постоянную температуру, которую я наблюдалъ помощью самопишущаго термометра.

Размѣры этой рабочей комнаты были слѣдующіе: длина и ширина по 6 метровъ, высота около 7 метровъ.

Для контролированія постоянства температуры въ рабочей комнатѣ необходимо установить самопишущій термометръ, показывающій 0,1 градуса. Полезно также имѣть въ рабочей комнатѣ гигрометръ, хотя бы волосяной.

В. Ф. Лугининъ.

ГЛАВА ШЕСТАЯ.

Поправка на радіацію.

Ни при одномъ изъ термическихъ опредѣленій, производимыхъ помощью обыкновеннаго калориметра, даже въ случаѣ весьма быстро протекающихъ реакцій, не наблюдается мгновенной передачи тепла жидкости, наполняющей этотъ послѣдній. Всегда эта передача требуетъ нѣкотораго времени, въ теченіе котораго происходитъ вообще обмѣнъ тепла между калориметромъ и внѣшней средою.

Въ силу этого вычисленіе всякаго калориметрическаго опыта необходимо связано съ опредѣленіемъ поправки на величину этого обмѣна, поправки, зависящей главнымъ образомъ отъ радіаціи калориметра во внѣшнюю среду или, обратно, послѣдней на калориметръ.

Какъ всякаго рода поправочная величина, эта поправка является, очевидно, факторомъ нѣсколько понижающимъ точность калориметрическихъ измѣреній. Поэтому первыми изслѣдователями въ этой области было затрачено не мало труда на то, чтобы устранить эту радіацію, чего они пытались достигнуть введеніемъ непропускающихъ тепло оболочекъ, непосредственно облекающихъ калориметръ. Такъ, напр., Фавръ и Зильберманъ окружали калориметръ лебяжьимъ пухомъ. И теперь часто начинающими высказываются предложенія о введеніи подобныхъ же оболочекъ. Однако всѣ такія оболочки нужно признать не только непригодными, но даже вредными по слѣдующимъ причинамъ:

1) Абсолютно не пропускающихъ тепло тѣлъ не существуетъ.

2) Всякая такая оболочка обладаетъ нѣкоторой теплоемкостью и, какъ нагрѣвающаяся во время опыта вмѣстѣ съ калориметромъ, должна быть, очевидно, причислена своимъ водянымъ

значеніемъ къ остальной калориметрической системѣ. А такъ какъ, благодаря дурной теплопроводности, она будетъ нагрѣваться до температуры низшей, чѣмъ жидкость и металлическія части калориметра, то при окончательномъ вычисленіи опыта, при умноженіи теплового значенія всей калориметрической системы (включая и эту оболочку) на подъемъ температуры, будетъ допущена неточность.

3) Наконецъ, подобная оболочка будетъ препятствовать повторенію опытовъ съ тѣмъ же калориметромъ, вскорѣ послѣ перваго опыта, такъ какъ она не будетъ успѣвать охлаждаться до температуры комнаты, благодаря чему калориметръ, окруженный такой оболочкой, будетъ получать отъ нея тепло.

На основаніи всего сказаннаго принято въ настоящее время за правило не окружать калориметръ непосредственно ничѣмъ кромѣ воздуха и достигать уменьшенія, но не устраненія поправки на радіацію иными способами, какъ-то: возможно тщательной полировкой наружной поверхности калориметрическаго сосуда, тщательной полировкой внутренней поверхности предохранительной оболочки изъ аплике (см. выше), изготовленіемъ калориметра изъ металла съ наименьшей лучеиспускательной способностью, и наконецъ особымъ подборомъ начальной температуры калориметрической жидкости.

До сихъ поръ не найдено способа непосредственнаго измѣренія тепла, теряемаго или пріобрѣтаемаго калориметромъ во время опыта, вслѣдствіе теплового обмѣна его съ окружающей средой. Поэтому единственнымъ методомъ опредѣленія величины этого обмѣна является въ настоящее время вычисленіе его, основанное на нѣкоторыхъ правдоподобныхъ допущеніяхъ.

Это вычисленіе въ наиболѣе употребительной формѣ своей требуетъ соблюденія при опытѣ слѣдующихъ необходимыхъ условій:

1) сохраненія постоянства температуры и влажности окружающаго калориметръ воздуха, т.-е. рабочей комнаты, а потому

2) устраненія ненужной близости горѣлокъ, нагрѣваемыхъ токомъ реостатовъ, падающихъ на калориметръ солнечныхъ лучей и другихъ *перемѣнныхъ* источниковъ тепла,

3) отсутствія вблизи калориметра всякихъ рѣзкихъ теченій воздуха, напр., открытыхъ оконъ, тяги, вентиляторовъ, отворенныхъ дверей, хожденія людей и т. п.,

4) сохраненія постоянной поверхности, претерпѣвающей лучеиспусканіе.

Въ основаніи этихъ вычисленій въ прежнее время лежало предположеніе, что потери тепла, претерпѣваемыя калориметромъ, зависятъ исключительно отъ избытка температуры его сравнительно съ комнатной и прямо имъ пропорціональны; но предположеніе это не подтверждается въ дѣйствительности. Главная причина, почему это не имѣетъ мѣста, лежитъ въ испареніи воды, зависящемъ отъ большей или меньшей сухости воздуха той комнаты, въ которой опыты производятся; при большой поверхности калориметра, испареніе это представляется весьма значительнымъ источникомъ потери тепла. Легко убѣдиться опытомъ, что калориметръ теряетъ тепло даже тогда, когда его температура равна комнатной, а у насъ, въ сѣверной и средней Россіи, при крайней сухости нашихъ помѣщеній въ зимнее время, — даже тогда, когда температура его ниже комнатной болѣе нежели на одинъ градусъ. Температура калориметра остается постоянною лишь тогда, когда она значительно ниже комнатной; но такъ какъ испареніе воды зависитъ отъ различныхъ перемѣнныхъ факторовъ, то этотъ источникъ охлажденія калориметра измѣняется не пропорціонально увеличенію температуры. Словомъ, испареніе является элементомъ пертурбаціи, а потому зависимость между избытками температуры и потерею тепла не можетъ быть выражена простою общею формулою и вычисляется для каждаго опыта отдѣльно, на основаніи цѣлаго ряда опытныхъ данныхъ, опредѣляемыхъ каждый разъ отдѣльно.

Точное опредѣленіе количества тепла, теряемаго калориметромъ во время опыта, должно поэтому состоять въ нахожденіи опытнымъ путемъ всѣхъ потерь тепла, соотвѣтствующихъ разнымъ моментамъ опыта. Для достиженія этой цѣли по окончаніи собственно калориметрическаго опыта слѣдовало бы придавать калориметру рядъ послѣдовательныхъ температуръ, лежащихъ между начальною и конечною температурами опыта,— тѣхъ самыхъ, которыя онъ имѣлъ въ разные моменты произведеннаго опыта—и для каждой изъ этихъ температуръ опредѣлять наблюденіемъ соотвѣтствующую потерю тепла въ теченіе равныхъ промежутковъ времени; съ помощью найденныхъ такимъ образомъ величинъ построить кривую, ординаты которой представляли бы потери тепла калориметра въ равные

промежутки времени въ теченіе опыта; при этихъ условіяхъ сумма ординатъ этихъ представляла бы полную потерю тепла калориметра во время всего опыта. Этотъ способъ былъ дѣйствительно положенъ въ основаніе описаннаго далѣе метода опредѣленія потери тепла, даннаго сперва Реньо, а впослѣдствіи Бертело.

Способъ опредѣленія поправки на охлажденіе, употреблявшійся Реньо былъ изложенъ имъ на его лекціяхъ, читанныхъ въ Collège de France въ 1862 году, и оставался долго не опубликованнымъ пока ученикъ Реньо Пфаундлеръ ни описалъ его въ Анналахъ Погендорфа (P. A. 129 s. 114). Способъ этотъ отличается большою простотою и вполнѣ соотвѣтствуетъ тому идеальному методу, о которомъ сейчасъ было упомянуто.

Наиболѣе общимъ случаемъ опредѣленія поправки на охлажденіе нужно признать тотъ, когда она вычисляется для системы, измѣняющейся во время опыта, какъ то имѣетъ мѣсто, напр., при опредѣленіи теплоемкостей по способу смѣшенія, или теплоты нейтрализаціи. Въ самомъ дѣлѣ, въ этомъ случаѣ получающая и теряющая тепло системы различны до и послѣ опыта, какъ вслѣдствіе измѣненія средней теплоемкости, происшедшей отъ погруженія въ калориметръ изслѣдуемаго тѣла, такъ и вслѣдствіе измѣненія лучеиспускательной поверхности калориметра, уровень воды въ которомъ во время опыта повысился. Для опредѣленія поправки въ этомъ случаѣ Реньо поступалъ слѣдующимъ образомъ. Онъ опредѣлялъ въ теченіе опыта черезъ равные промежутки времени избытки температуры калориметра надъ комнатною; затѣмъ, по окончаніи опыта, онъ возвращалъ калориметръ вмѣстѣ съ погруженнымъ въ него при опытѣ тѣломъ къ начальной температурѣ опыта, чего онъ достигалъ или замѣняя часть нагрѣтой воды калориметра болѣе холодной, или охлаждая его холодильной смѣсью. Установивъ эту температуру, онъ опредѣлялъ опытомъ ту потерю тепла въ единицу времени, которая соотвѣтствуетъ этой послѣдней, а слѣдовательно данному избытку ея надъ комнатной, которая, очевидно, при этихъ опытахъ должна оставаться неизмѣнной. Затѣмъ, устанавливая послѣдовательно въ калориметрѣ тѣ температуры, которыя вода имѣла въ разные моменты собственно опыта, онъ также опытомъ опредѣлялъ потери, соотвѣтствующія избыткамъ этихъ температуръ надъ комнатной. Опредѣливъ такимъ образомъ рядъ величинъ для потери тепла калориметромъ, соотвѣт-

ственно принятой при опытѣ единицѣ времени, онъ наносилъ ихъ въ видѣ ординатъ въ точкахъ оси абсциссъ, обозначавшихъ избытки температуръ калориметра надъ комнатной, и отмѣченныхъ на основанiи наблюденiй, произведенныхъ во время опыта. Соединяя концы этихъ ординатъ, онъ получалъ кривую, выражавшую характеръ охлажденія калориметра во время опыта. Сумма всѣхъ отдѣльныхъ ординатъ этой кривой, соотвѣтствующихъ равнымъ промежуткамъ времени, представляетъ полную потерю тепла, претерпѣваемую калориметромъ въ теченіе всего опыта, а слѣдовательно и ту величину, которую должно прибавить къ температурѣ калориметра, принятой за конечную. Замѣтимъ вообще, что за конечную температуру не слѣдуетъ считать максимальную температуру, которую показываетъ термометръ калориметра. Наступленіе того момента, когда тѣло отдало все свое тепло калориметру, замѣчается потому, что съ него начинается правильное паденіе температуры; до этого времени паденіе термометра происходитъ неправильно, вслѣдствіе того, что, хотя калориметръ уже охлаждается, но въ то же время получаетъ еще нѣкоторое количество тепла, вслѣдствіе еще продолжающагося внутри его термическаго процесса, съ того же момента, когда эта передача тепла прекращается, охлажденіе калориметра зависитъ лишь отъ избытка температуры его надъ комнатною и отъ испаренія и происходитъ, слѣдовательно, равномѣрно.

Противъ описаннаго метода опредѣленія поправки на охлажденіе невозможно привести никакихъ возраженій, ибо всѣ обстоятельства, сопровождающія калориметрическій опытъ, введены въ самый способъ опредѣленія ея. Противъ метода Реньо въ этомъ видѣ нельзя сдѣлать даже того возраженія, которое дѣлаетъ Вюлнеръ противъ болѣе сокращеннаго пріема того же ученаго (см. ниже),—возраженія, состоящаго въ томъ, что при нѣкоторыхъ калориметрическихъ опытахъ нагрѣваемая система измѣняется во время опыта. Поправка, выводимая описаннымъ выше способомъ, опредѣляется именно при тѣхъ условіяхъ, когда калориметръ уже измѣнился (т.-е. было погружено нагрѣтое тѣло и т. п.).

Описанный методъ Реньо представляетъ одно только существенное неудобство—это продолжительность времени, необходимаго для опредѣленія ряда потерь тепла калориметромъ соотвѣтственно различнымъ избыткамъ температуръ его надъ

комнатной. Поэтому уже самъ Реньо предложилъ иной, значительно упрощенный прiемъ опредѣленiя этой поправки, дающiй достаточно точные результаты при соблюденiи слѣдующихъ двухъ условiй: a) когда значенiе въ водѣ системы до и послѣ опыта остается неизмѣннымъ, или же измѣняется весьма мало (когда масса вводимаго въ калориметръ тѣла незначительна въ сравненiи съ массой воды его и когда, слѣдовательно, лучеиспускательная поверхность калориметра остается почти постоянной); b) когда температура рабочей комнаты и гигрометрическое состоянiе ея во время опыта также не подвергаются измѣненiямъ. Первое изъ этихъ условiй выполняется вполнѣ, ими въ достаточной мѣрѣ при многихъ калориметрическихъ опредѣленiяхъ. Что же касается до выполненiя второго условiя, то оно осуществимо при опытѣ, продолжающемся не болѣе 40 минутъ, что можно считать крайнимъ предѣломъ продолжительности всякаго опыта, производимаго съ обыкновеннымъ калориметромъ.

При выполненiи этихъ двухъ условiй поправка на радiацiю можетъ быть выражена какъ сумма отдѣльныхъ потерь тепла, соотвѣтствующихъ отдѣльнымъ промежуткамъ главнаго перiода опыта. Далѣе можно допустить, что потеря тепла v_n, испытываемая калориметромъ за какой-нибудь промежутокъ времени и выражаемыя въ доляхъ градуса, слагаются изъ двухъ величинъ: 1) изъ, величины w,—зависящей исключительно отъ испаренiя и принимаемой постоянной за все время опыта; 2) изъ собственно радiацiя, величина которой (по закону Ньютона) пропорцiональна разности средней температуры каждаго промежутка и температуры (χ) окружающей среды. Такимъ образомъ

$$v_n = w + k\left(\frac{t_n + t_{n-1}}{2} - \chi\right)$$

гдѣ k факторъ пропорцiональности.

Сообразно съ этимъ потеря тепла за каждый промежутокъ начальнаго перiода выразится такъ:

$$v = w + k(\theta_0 - \chi).$$

Вычитая это послѣднее уравненiе изъ перваго получимъ:

$$v_n - v = k\left(\frac{t_n + t_{n-1}}{2} - \theta_0\right)$$

или

$$v_n = v + k\left(\frac{t_n + t_{n-1}}{2} - \theta_0\right).$$

Изъ этой формулы слѣдуетъ, что величина v_n представляется прямой линіей въ зависимости отъ величины $\frac{t_n + t_{n-1}}{2} - \theta_0$.

На основаніи этого Реньо для опредѣленія отдѣльныхъ значеній v_n и нахожденія Σv пользовался слѣдующимъ графическимъ пріемомъ. Онъ откладывалъ по оси абсциссъ величины θ_0 и θ_n соотвѣтствующія среднимъ температурамъ начальнаго и конечнаго періодовъ, въ полученныхъ точкахъ онъ возстановлялъ ординаты, соотвѣтствующія v и $v_n = v'$, и вершины ихъ соединялъ прямой mm'. Тогда очевидно значеніе всякой отдѣль-

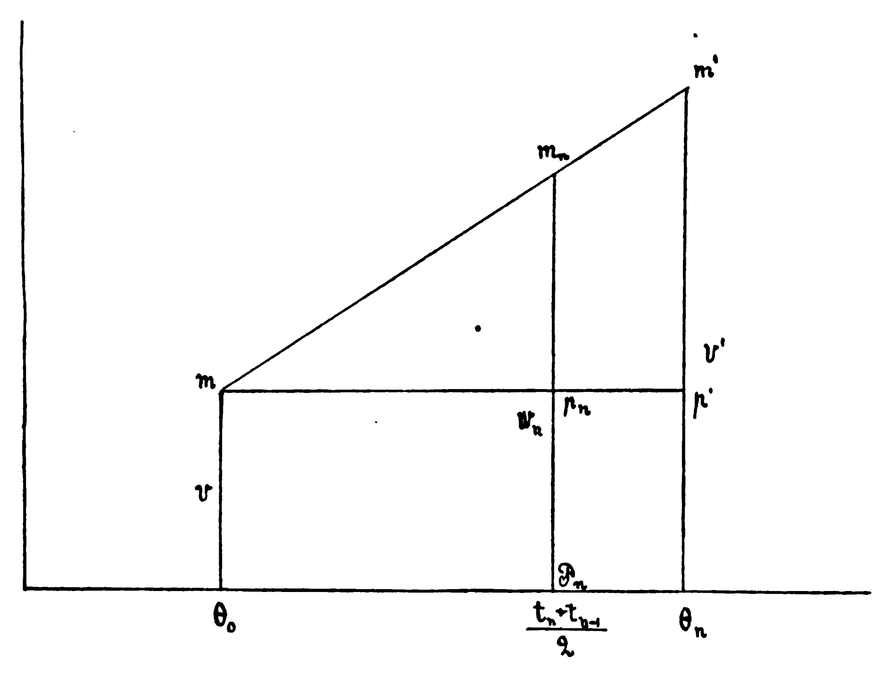


Рис. 4.

ной ординаты v_n легко найти, откладывая по оси абсциссъ, точку, соотвѣтствующую средней температурѣ даннаго промежутка главнаго періода, и проводя ординату до пересѣченія съ указанной прямою.

Дѣлая это для среднихъ температуръ всѣхъ промежутковъ главнаго періода и беря сумму всѣхъ такимъ образомъ графически найденыхъ значеній v, получимъ величину всей поправки на радіацію.

Замѣтимъ здѣсь, что линія mm', какъ и другія графическія изображенія поправки, не служитъ въ этомъ пріемѣ для представленія непрерывнаго измѣненія радіаціи, такъ какъ послѣдняя

есть функція не только разности температуръ среды и калориметра, но и времени, а является лишь вспомогательнымъ средствомъ для опредѣленія коэффиціента пропорціональности k. Благодаря этому поправка выражается какъ сумма опредѣленнаго числа отдѣльныхъ ординатъ не площадью.

Этотъ графическій способъ ученики Ренье, Пфаундлеръ и С. А. Усовъ, замѣнили весьма простою формулою. Возьмемъ для вывода ея одну изъ ординатъ, представляющихъ потери тепла, напр., ординату $m_n P_n$; изъ приложеннаго рис. 4 мы видимъ, что $m_n P_n = m_n p_n + p_n P_n$, но $p_n P_n = m\theta_0 = v$ скорости охлажденія, т.-е. потерѣ тепла въ одинъ промежутокъ времени, соотвѣтствующей средней температурѣ θ_0 начальнаго періода:

Изъ треугольниковъ $mm'p'$ и $mm_n p_n$ имѣемъ

$$p_n m_n : p_n m = p'm' : p'm$$

$$\text{гдѣ } p_n m = \frac{t_{n-1} + t_n}{2} - \theta_0$$

$$p'm' = v' - v$$

$$p'm = \theta_n - \theta_0$$

вставляя эти значенія, мы получаемъ:

$$p_n m_n = \frac{v' - v}{\theta_n - \theta_0}\left(\frac{t_{n-1} + t_n}{2} - \theta_0\right),$$

а слѣдовательно потеря тепла въ n-ый промежутокъ времени, выражаемая ординатою

$$P_n m_n = P_n p_n + p_n m_n = v + \frac{v' - v}{\theta_n - \theta_0}\left(\frac{t_{n-1} + t_n}{2} - \theta_0\right).$$

При сложеніи всѣхъ ординатъ, соотвѣтствующихъ потерямъ тепла въ равные промежутки времени главнаго періода, получимъ выраженіе $v_1 + v_2 + \ldots + v_n$, гдѣ n означаетъ число промежутковъ времени главнаго періода. Такимъ образомъ полная потеря тепла выразится чрезъ

$$\sum v = nv + \frac{v' - v}{\theta_n - \theta_0}\left(\frac{t_0 + t_1}{2} + \frac{t_1 + t_2}{2} + \ldots \frac{t_{n-1} + t_n}{2} - n\theta_0\right) =$$

$$nv + \frac{v' - v}{\theta_n - \theta_0}\left(\frac{t_0 + t_n}{2} + \sum_1^{n-1} t - n\theta_0\right).$$

Формула эта представляетъ потерю тепла калориметра отъ радіаціи, включая сюда и охлажденіе, происходящее при данномъ опытѣ отъ испаренія.

Напомнимъ еще разъ значеніе различныхъ знаковъ, въ нее входящихъ:

n—число промежутковъ времени главнаго періода;

v—потеря тепла въ одинъ промежутокъ времени начальнаго періода.

θ_0—средняя температура калориметра начальнаго періода;

v'—потеря тепла въ теченіе одного промежутка времени конечнаго періода опыта;

θ_n—средняя температура калориметра, соотвѣтствующая конечному періоду; наконецъ, t_0 и t_n—конечныя температуры начальнаго и главнаго періодовъ опыта; $\sum_{1}^{n-1} t = t_1 + t_2 + t_3 + \ldots t_{n-1}$ сумма температуръ калориметра, отсчитанныхъ чрезъ равные промежутки времени въ теченіе главнаго періода, за исключеніемъ послѣдняго отсчитыванія.

Въ формулу эту не входитъ, какъ видно, внѣшняя температура и величина гигроскопическаго состоянія комнаты, а потому—повторяемъ—требуются при этомъ опредѣленіи поправки по этой формулѣ, чтобы обѣ эти величины оставались во время опыта по возможности постоянными.

Вычислимъ на основаніи приведенной формулы поправку на радіацію для опыта, журналъ котораго слѣдующій:

$18{,}894_1$	начальный періодъ.
892_2	
890_3	
888_4	
886_5	
884_6	
882_7	
880_8	
878_9	
876_{10}	
$t_0 = 18{,}874$	
19,00	главный періодъ.
20,00	
50	
850	
870	
876	
876	
$t_n = 20{,}874$	

$$\left.\begin{array}{r} 20{,}868^{1} \\ 862^{2} \\ 856^{3} \\ 850^{4} \\ 844^{5} \\ 838^{6} \\ 832^{7} \\ 20{,}826^{8} \\ 820^{9} \\ 814^{10} \end{array}\right\} \text{конечный періодъ.}$$

Средняя температура начальнаго періода въ этомъ опытѣ $= \frac{18{,}894 + 18{,}874}{2} = 18{,}884^{\circ} = \theta^{\circ}$.

Скорость охлажденія, соотвѣтствующая этому періоду, равна $\frac{18{,}894 - 18{,}874}{10} = + 0{,}002^{\circ} = v$.

Средняя температура конечнаго періода $= \frac{20{,}874 + 20{,}814}{2} = 20{,}844^{\circ} = \theta_n$.

Скорость охлажденія въ конечномъ періодѣ опыта равна $\frac{20{,}874 - 2{,}814}{10} = + 0{,}006^{\circ} = v'$.

$$\sum^{n-1} t = 142{,}972^{\circ}$$

$$\frac{t_0 + t_n}{2} = \frac{18{,}874 + 20.874}{2} = 19{,}874^{\circ}.$$

Сумма послѣднихъ двухъ величинъ $= 162{,}846^{\circ}$.

Такъ какъ въ нашемъ примѣрѣ $n = 8$, то $n\theta_0 = 8 \times 18{,}884^{\circ} = 151{,}072^{\circ}$.

Разность $162{,}846^{\circ} - 151{,}072^{\circ} = 11{,}774^{\circ}$.

Разность эта должна быть умножена на $v' - v = 0{,}004^{\circ}$ и раздѣлена на $\theta_n - \theta_0 = 2{,}000^{\circ}$. Получимъ $\frac{11{,}774 \times 0{,}004}{2} = 0{,}0235^{\circ}$.

Къ этому числу надо прибавить nv, въ нашемъ примѣрѣ $8 \times 0{,}002^{\circ} = 0.016^{\circ}$.

$$0{,}0235^{\circ} + 0{,}016^{\circ} = 0{,}0395^{\circ} = \Delta t$$

такъ что конечная истинная температура будетъ 20. 9135° и

$$t_n + \Delta t - t_0 = 2{,}0395^{\circ}.$$

Въ 1879 г. Бертело въ своемъ сочиненіи Mécanique Chimique описалъ способъ опредѣленія поправки на охлажденіе, весьма сходный съ первымъ общимъ методомъ Реньо. Подобное повтореніе объясняется тѣмъ, что первый методъ Реньо, какъ мы уже сказали, сталъ извѣстенъ преимущественно изъ статьи Пфаундлера, напечатанной позднѣе появленія указаннаго сочиненія Бертело. Способъ Бертело состоитъ въ слѣдующемъ:

При опредѣленіи поправки на охлажденіе опытъ также раздѣляютъ на три періода: 1) наблюдаютъ ходъ термометра въ теченіе 5 или 10 минутъ до начала сообщенія тепла калориметру, производя отсчитыванія въ началѣ каждаго промежутка времени; 2) затѣмъ наблюдаютъ термометръ въ теченіе самаго опыта, также черезъ равные промежутки времени; 3) наблюдаютъ ходъ термометра въ теченіе 10 и даже болѣе промежутковъ времени послѣ опыта. По окончаніи опыта извлекаютъ изъ калориметра нѣкоторый объемъ жидкости и замѣняютъ его равнымъ объемомъ воды, или той же жидкости, которою былъ наполненъ калориметръ во время опыта, но болѣе низкой температуры,—такой, чтобы вся масса жидкости въ калориметрѣ имѣла температуру только на 2 градуса выше начальной, если при опытѣ конечная температура калориметра превышала начальную на 3°, и опять наблюдаютъ ходъ термометра въ теченіе 10 промежутковъ времени; далѣе замѣняютъ нѣкоторый объемъ калориметрической жидкости ею же, но еще болѣе низкой температуры, такъ чтобы имѣть въ калориметрѣ избытокъ температуры сравнительно съ начальною лишь въ 1,5 градуса, и производятъ отсчитыванія термометра также въ теченіе 10 промежутковъ времени. Повторяя то же самое, доводятъ калориметрическую жидкость до температуры, превышающей начальную лишь на 1 градусъ, и при этомъ избыткѣ температуры надъ начальной также отсчитываютъ ходъ термометра въ теченіе 10 промежутковъ времени. Такимъ образомъ опредѣляютъ количества тепла, которыя калориметръ теряетъ въ теченіе единицы времени во время опыта при избыткахъ температуры его сравнительно съ начальною въ 3°, 2°, 1,5° и 1 градусъ, и получаютъ всѣ данныя для того, чтобы построить кривую, изображающую эти потери. Для этого на оси абсциссъ наносятъ избытки температуръ калориметра надъ начальною и принимаютъ за соотвѣтствующія ординаты потери тепла въ единицу времени, опредѣленныя описаннымъ выше способомъ для различныхъ значеній этихъ избыт-

ковъ; сумма ординатъ площади t_0, Δt_0, Δt_n, t_n рис. 5, соотвѣтствующихъ равнымъ промежуткамъ времени, представляетъ полную потерю тепла калориметра во время всего опыта.

Этотъ эмпирическій способъ опредѣленія потери тепла примѣнимъ во всѣхъ случаяхъ, какъ бы долго опытъ ни продолжался,— при одномъ лишь условіи, чтобы температура и гигрометрическое состояніе внѣшней среды въ это время не измѣнялись. Для контроля, по окончаніи перваго ряда опредѣленій потерь, повторяютъ эти опредѣленія въ обратномъ порядкѣ опредѣляя сперва потери тепла при меньшихъ избыткахъ температуръ, и постепенно переходя къ большимъ, чего достигаютъ, послѣдова-

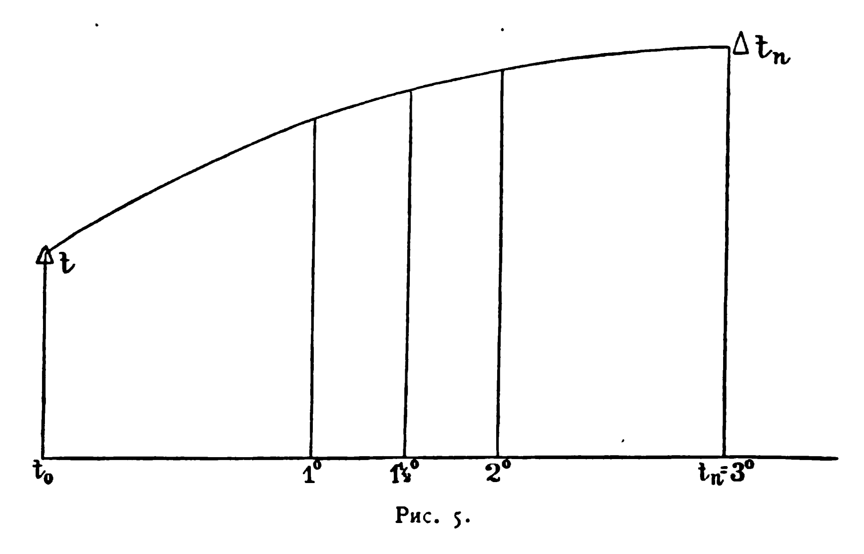


Рис. 5.

тельно замѣняя часть жидкости калориметра ею же, но болѣе теплою.

Описанный способъ Бертело, очевидно, теоретически безукоризненъ, но онъ требуетъ много времени, въ теченіе котораго трудно достигнуть постоянства комнатной температуры и неизмѣнности гигрометрическаго состоянія воздуха. Въ виду этого существеннаго недостатка опредѣленій поправки по этому методу, интересно было сравнить, насколько величины поправокъ, полученныя по методу Бертело, разнятся отъ величинъ, опредѣленныхъ по сокращенному способу Реньо, выраженному формулой Пфаундлера—Усова. Подобное сравненіе было произведено однимъ изъ насъ при продолжительныхъ калориметрическихъ опытахъ, при которыхъ величина поправки была довольно значительна и, слѣдовательно, вліяніе различныхъ способовъ

опредѣленій ея, должно быть наиболѣе ощутительнымъ, а именно при опредѣленіи теплотъ горѣнія органическихъ тѣлъ въ струѣ кислорода при атмосферномъ давленіи.

При опытахъ съ бутирономъ: а) по упрощенному методу Реньо—поправка была найдена $=0,136^\circ$, по методу Бертело $=$ $=0,134^\circ$ при подъемѣ температуры калориметра на $2,564^\circ$. При опредѣленіи теплоты горѣнія энантола для поправки на охлажденіе найдены слѣдующія числа: а) по упрощенному методу Реньо $=0,202^\circ$, по методу Бертело—$0,198^\circ$ при повышеніи температуры на $3,902^\circ$.

Какъ видно изъ этихъ данныхъ поправки, вычисленныя тѣмъ и другимъ способомъ, почти тождественны,—даже при опытахъ, продолжающихся отъ 12 до 15 минутъ; при короткихъ опытахъ разности должны быть еще менѣе, и ими можно вполнѣ пренебречь,—а потому мы можемъ съ достаточной точностью вычислять поправки на охлажденіе, пользуясь упрощеннымъ способомъ Реньо, выраженнымъ формулой Пфаундлера-Усова.

Разсмотримъ теперь нѣкоторыя особенности формулы поправки на радіацію, а также зависимость величины ея отъ условій калориметрическаго опыта.

Какъ сказано выше (стр. 41) при веденіи калориметрическаго опыта никогда не слѣдуетъ торопиться началомъ конечнаго періода, такъ какъ отодвиганіе конца главнаго періода въ сторону конечнаго теоретически не должно измѣнять величины исправленнаго подъема температуры. Въ самомъ дѣлѣ, такъ какъ формула поправки представляетъ собою въ сущности сумму потерь тепла испытываемыхъ калориметромъ за отдѣльныя промежутки времени главнаго періода, то очевидно, что при передвиганіи конца главнаго періода въ сторону конечнаго t_n, а слѣдовательно и $t_n - t_0$ будетъ уменьшено на столько же, на сколько возрастетъ поправка Δt.

Убѣдимся въ справедливости этого важнаго положенія непосредственнымъ перечисленіемъ журнала опыта, приведеннаго на стр. 55 и 56. Положимъ $n=10$; мы будемъ имѣть $t_n = 20,862$; t_0 по прежнему $=18,874$ и $t_n - t_0 = 1,988$ вмѣсто прежнихъ 2.000.

Поправка Δt теперь вычислится $=0,051$ вмѣсто прежней 0,039.

$$1,988+0,051=2,039,$$

т.-е. прежней величинѣ.

Извѣстны случаи, когда въ теченіе начальнаго періода калориметръ испытываетъ отъ внѣшней среды не охлажденіе, а нагрѣваніе, тогда какъ въ конечный періодъ, благодаря подъему температуры, онъ испытываетъ охлажденіе. Поправка на суммарное дѣйствіе нагрѣва и охлажденія вычисляется въ этомъ случаѣ по той же формулѣ съ тою лишь разницею, что величина v берется со знакомъ минусъ.

Величина $v' - (-v)$ будетъ теперь равна $v' + v$, а величина nv войдетъ въ формулу со знакомъ минусъ; второй членъ останется со знакомъ $+$, при чемъ вся величина Δt можетъ быть какъ положительной, такъ и отрицательной въ зависимости отъ абсолютнаго значенія v и отъ величины второго слагаемаго формулы. Легко видѣть отсюда, что отрицательное v при умѣренныхъ значеніяхъ абсолютной величины своей уменьшаетъ общую величину поправки.

Такимъ образомъ отрицательное значеніе v является очень полезнымъ, ибо при немъ значительно уменьшается абсолютная величина всей поправки. Достигнуть отрицательнаго v можно слѣдующимъ пріемомъ: калориметрическую жидкость, ранѣе отвѣшиванія ея, немного охлаждаютъ, затѣмъ уже взвѣшиваютъ и вливаютъ въ калориметръ. Это охлажденіе должно быть однако разсчитано такъ, чтобы $-v$ не являлось очень большой, въ противномъ случаѣ все выраженіе для поправки Δt легко можетъ сдѣлаться отрицательнымъ.

При средней сухости рабочаго помѣщенія отъ 40% до 60% предварительное охлажденіе калориметрической жидкости на 1—1,5° сравнительно съ температурой комнаты является для этой цѣли вполнѣ достаточнымъ.

Подобное искусственное уменьшеніе абсолютной величины Δt нужно вообще признать всегда желательнымъ, ибо все же формула Пфаундлера—Усова является только приближенной, не свободной отъ нѣкоторыхъ хотя и простыхъ допущеній.

Уменьшеніе поправки, производимое отрицательнымъ значеніемъ v, ставитъ вполнѣ естественно вопросъ о разысканіи такихъ условій, при которыхъ общая величина поправки обращалась бы въ нуль, или вообще достигала бы minimum'а.

Румфордъ высказалъ предположеніе, что поправку на охлажденіе во всякомъ калориметрическомъ опытѣ можно считать равной нулю, т.-е. не вводить вовсе, если начальную температуру калориметра искусственно взять ниже комнатной на ве-

личину равную половинѣ ожидаемаго при опытѣ подъема; напримѣръ, охладить на 1°, если ожидается подъемъ = 2°. Онъ считаетъ, что при этихъ условіяхъ за время прохожденія интервалла ниже комнатной температуры калориметръ пріобрѣтетъ лучеиспусканіемъ столько же тепла, сколько потеряетъ его при прохожденіи слѣдующаго интервалла выше комнатной температуры.

Это положеніе нужно признать совершенно неосновательнымъ, ибо ростъ температуры во время калориметрическаго опыта вообще различенъ, зависитъ отъ особенностей термической реакціи и почти никогда не бываетъ равномѣрнымъ (см. приведенный выше примѣръ), такъ, что допуская условія Румфорда, время прохожденія перваго интервалла никогда не будетъ равно времени прохожденія второго интервалла, а потому и поправка при указанныхъ условіяхъ не будетъ равна нулю.

Изъ этого слѣдуетъ, что вычисленіемъ поправки на радіацію нельзя никоимъ образомъ принебрегать и ни при какихъ условіяхъ опыта нельзя считать ее напередъ равной нулю. Ее можно, какъ сказано выше, искусственно уменьшать, беря начальную температуру калориметра ниже температуры комнаты. Для большинства случаевъ, какъ мы указывали, пониженіе на 1—1,5 градуса является вполнѣ достаточнымъ. Небольшой навыкъ и первые опыты могутъ указать болѣе точно величину этого пониженія.

Мы разсмотрѣли до сихъ поръ случаи, при которыхъ v и v' являются или оба положительными, или одно изъ нихъ v—отрицательнымъ. Но встрѣчаются и такіе случаи, когда оба v являются или отрицательными, или v—положительнымъ, а v'—отрицательнымъ. Вычисленіе поправки для этихъ случаевъ производится по той же формулѣ Пфаундлера—Усова, измѣняя соотвѣтвѣтственно знаки при v и v'.

Случай положительнаго v и отрицательнаго v' имѣетъ мѣсто при опредѣленіяхъ такихъ тепловыхъ процессовъ, которые вызываютъ не нагрѣваніе, а охлажденіе калориметра, какъ, наприм., процессъ растворенія многихъ солей въ водѣ. Общая поправка при этихъ опытахъ будетъ отрицательной, но такъ какъ и само термическое измѣненіе калориметра отрицательно, то она должна быть, очевидно, прибавлена къ величинѣ наблюденнаго температурнаго измѣненія.

Второй случай—отрицательны оба v—имѣетъ мѣсто при тѣхъ калориметрическихъ опытахъ, при которыхъ вблизи, или надъ калориметромъ приходится ставить термостаты, или иные постоянные источники тепла, напр., при опредѣленіяхъ скрытыхъ теплотъ испаренія и т. п. Поправка въ большинствѣ этихъ опытахъ отрицательна и величина ея должна быть вычтена изъ наблюденнаго подъема температуры калориметра.

Въ этихъ послѣднихъ случаяхъ полезно защищать калориметры сверху и съ боковъ крышками и другими приспособленіями, изолирующими калориметръ отъ лучеиспусканія этихъ термостатовъ.

Закрываніе калориметра сверху вообще нельзя рекомендовать (исключая случаевъ, когда его можно сдѣлать герметическимъ, какъ, напр., это было въ опытахъ Гриффица), ибо такого рода закрываніе, не устраняетъ слабаго испаренія воды калориметра съ его поверхности, а нарушаетъ лишь его правильность, что всегда отражается какъ неровность хода термометра въ начальный періодъ.

Есть, однако, случаи, въ которыхъ этой неправильностью можно принебречъ, имѣя въ виду другія особенности опыта, и пользоваться съ успѣхомъ закрываніемъ калориметра сверху. Это—тѣ случаи, когда калориметрической жидкостью является не вода, а какая-либо легко испаряющаяся жидкость или растворы летучихъ тѣлъ въ водѣ, какъ, напр., водный амміакъ и т. п. Въ этихъ случаяхъ деревянныя или эбонитовыя покрышки калориметра, даже тогда, когда они содержатъ отверстія для прохода мѣшалки и термометра, значительно уменьшаютъ испареніе и связанную съ нимъ величину v.

Намъ остается теперь разсмотрѣть отношеніе величины поправки на охлажденіе къ высотѣ подъема.

Обыкновенный калориметрическій опытъ считается вполнѣ удачнымъ, когда поправка не превышаетъ 3% величины общаго подъема. Это положеніе, однако, не относится къ такимъ опредѣленіямъ, при которыхъ калориметръ испытываетъ значительное нагрѣваніе отъ термостатовъ и другихъ подобныхъ приборовъ, и когда поправка по необходимости имѣетъ значительную величину, достигающую 5—6% и болѣе. Впрочемъ точность, достигаемая при подобныхъ опытахъ, всегда нѣсколько ниже той, которая получается при опытахъ, не связанныхъ съ употребленіемъ сильно нагрѣтыхъ термостатовъ. Какъ крайній предѣлъ

допустимаго въ обыкновенныхъ опытахъ отношенія величины поправки къ подъему надо признать 5%.

Это отношеніе, кромѣ указанныхъ выше индивидуальныхъ условій опыта, зависитъ главнымъ образомъ отъ величины калориметра. При калориметрахъ малыхъ размѣровъ въ 100—150 куб. сант. поправки обыкновенно бываютъ относительно большой величины, почему къ этимъ калориметрамъ и стараются прибѣгать возможно рѣже.

Нормальными могутъ считаться калориметры въ 500—2000 куб. сант.

Число *n* промежутковъ главнаго періода, отъ котораго также зависитъ величина поправки, является вполнѣ особенностью, характеризующею термическую реакцію, и уменьшеніе его не можетъ быть достигнуто искусственно. Многія термическія изслѣдованія не могутъ быть вовсе произведены съ обыкновеннымъ калориметромъ только благодаря тому, что при нихъ опытъ является слишкомъ продолжительнымъ.

Минимальное число *n* (отъ 1 до 2) наблюдается только въ тѣхъ опытахъ, когда калориметрическая жидкость сама является областью термической реакціи, какъ, напр., при опредѣленіяхъ теплотъ нейтрализаціи или въ тѣхъ случаяхъ, когда въ калориметръ вводится нагрѣтое тѣло большой теплоприводности. Вообще же оно болѣе двухъ.

Совершенно хорошими можно признать опредѣленія съ 10—20 полминутными промежутками. При большей внимательности экспериментатора и при соблюденіи нѣкоторыхъ предосторожностей (закрываніе дверей, огражденіе стола съ калориметромъ ширмами и т. д.) можно произвести достаточно точные опыты съ числомъ полминутныхъ промежутковъ до 30 и даже 40. Опытовъ съ большимъ числомъ промежутковъ нужно избѣгать, такъ какъ они не даютъ точныхъ результатовъ.

Размѣры поправки и отношеніе возможной величины ея къ ожидаемому температурному подъему играютъ существенную роль при опредѣленіи величины калориметра пригоднаго для даннаго рода изслѣдованія Прежде всего подъемъ температуры калориметра не долженъ превосходить 5°, ибо только въ такомъ подъемѣ справедливъ законъ охлажденія Ньютона, служащій основой для вычисленій потерь тепла за отдѣльные промежутки главнаго періода. Съ другой стороны, величину подъема въ 0,25° нужно считать низшимъ предѣломъ допустимаго подъема (по

крайней мѣрѣ съ ртутными термометрами, дающими точность отсчитываній не выше 0,002°), ибо при этомъ отсчитываніе можетъ быть сдѣлано съ точностью до $^1/_{125}$.

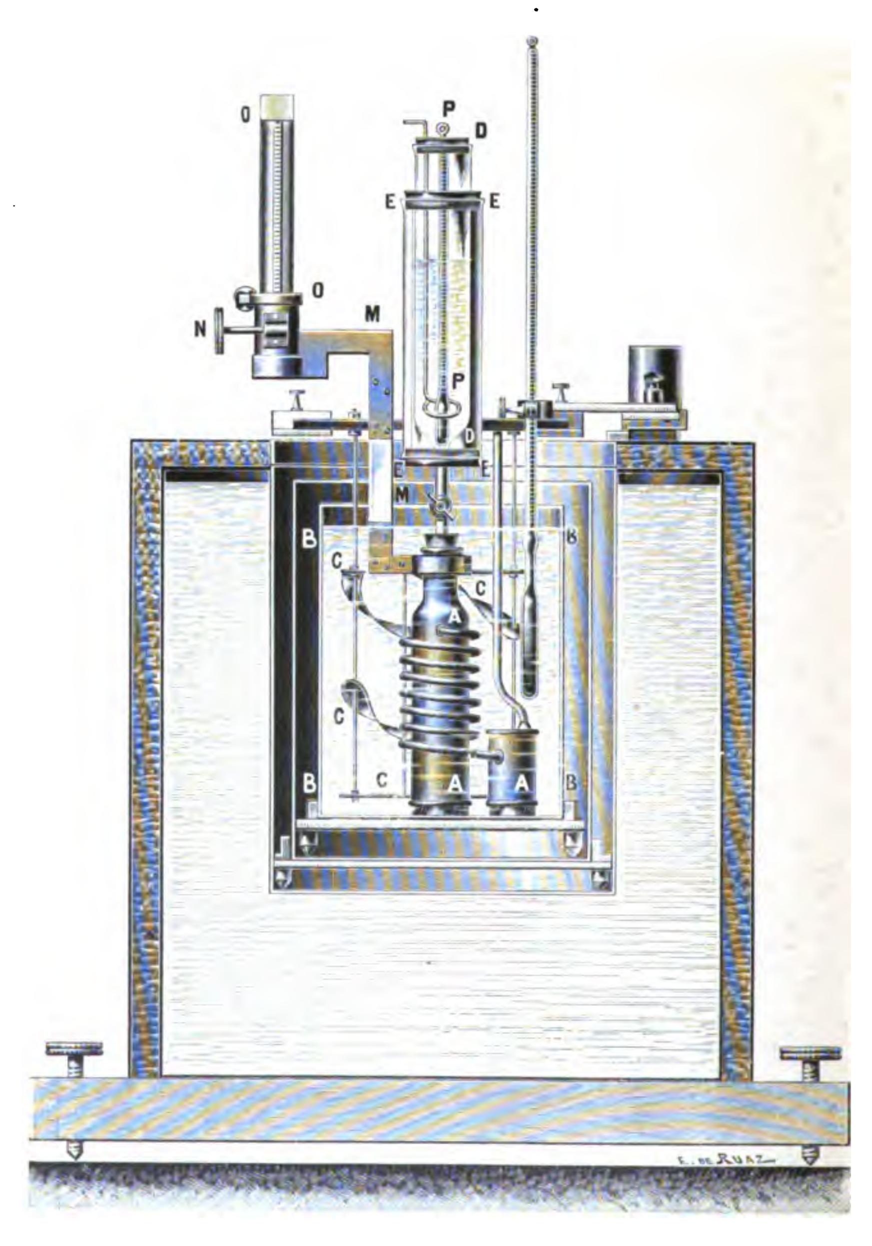
Въ заключеніе этого разсмотрѣнія поправки на радіацію мы должны указать на нѣкоторые случаи, въ которыхъ, въ приведенной формѣ, она является менѣе точной. Это — тѣ случаи, когда уровень жидкости находящейся въ калориметрѣ во время самого опыта, рѣзко измѣняется, напр., вводится нагрѣтое тѣло очень большого объема, или вливается значительное количество реагирующей жидкости, напр., щелочи при опредѣленіяхъ теплоты нейтрализаціи. Для этихъ случаевъ Вюльнеръ (Lehrbuch der Physik. II S. 444) предлагаетъ слѣдующую формулу:

$$\Delta t = n\frac{O}{O_0}v + \frac{v' - \frac{O}{O_0}v}{\theta_n - \theta_0}\left(\sum^{n-1} t + \frac{t_0 + t_n}{2} - n\theta_0\right)$$

гдѣ O_0 обозначалъ величину лучеиспукающей поверхности, соотвѣтствующей начальному періоду, т.-е. до начала термической реакціи, O—величину той же поверхности, соотвѣтствующую самому опыту. Формула эта основывается на предположеніи, что величины v и v' зависятъ исключительно отъ радіаціи, и что при прочихъ равныхъ условіяхъ они измѣняются пропорціонально лучеиспускательной поверхности калориметра. Первое изъ этихъ предположеній не совсѣмъ правильно, ибо величины v и v', кромѣ радіаціи, зависятъ также отъ величины испаренія жидкости калориметра.

В. Ф. Лугининъ.
А. Н. Щукаревъ.

Таблица I.



$^1/_4$ натуральной величины.

ГЛАВА СЕДЬМАЯ.

Калориметрическая камера и способы ея примѣненія.

Калориметрическими камерами называются вообще приборы, погружаемые въ жидкость калориметра и служащіе мѣстомъ для производства термическихъ реакцій. Какъ мы уже говорили, такихъ случаевъ, когда сама калориметрическая жидкость служитъ средою подобной реакціи, сравнительно немного; къ числу ихъ нужно отнести реакціи нейтрализаціи, растворенія безъ выдѣленія газовъ и реакціи разбавленія растворовъ. Эти случаи всегда представляютъ нѣкоторыя особенности и потому будутъ разсмотрѣны нами отдѣльно. Большинство же реакцій изучается въ особыхъ сосудахъ-камерахъ.

Среди калориметрическихъ камеръ можно различить три главныхъ типа. Спеціальныя камеры для сожженія тѣлъ въ атмосферѣ сдавленнаго кислорода. Этого рода камеры носятъ особое названіе калориметрическихъ бомбъ, изъ которыхъ старѣйшая, платиновая, была изобрѣтена Бертело и носитъ его имя.

Вторымъ типомъ служатъ камеры для реакціи съ газами, а также камеры для сожженія тѣлъ въ струѣ кислорода при отмосферномъ давленіи, и, наконецъ, третьимъ типомъ является камера для всякаго рода другихъ реакцій, предложенная также Бертело и названная имъ термо-химической лабораторіей.

Однимъ изъ насъ въ особомъ сочиненіи*) разсмотрѣны и подробно описаны оба первыхъ спеціальныхъ типа камеръ, а потому мы ограничимся здѣсь только разсмотрѣніемъ камеръ послѣдняго типа, тѣмъ болѣе, что онѣ представляютъ собою до нѣкоторой степени универсальный приборъ.

Подобнаго рода камера (см. таб. I) состоитъ изъ собственно камеры *A*, въ которой производится термическая реакція, змѣевика, служащаго для охлажденія газообразныхъ продуктовъ реакціи, если таковыя выдѣляются, запасной камеры, назначенной

*) В. Ф. Лугининъ. „Описаніе различныхъ методовъ опредѣленія теплотъ горѣнія органическихъ соединеній". Москва 1904 г.

для конденсаціи небольшихъ количествъ жидкости и паровъ, уносимыхъ изъ камеры *A* выдѣляющимися газами, и выводной трубочки. Емкость сосуда *A*, въ среднемъ отъ 40—60 куб. сант., является вполнѣ достаточной для большинства изслѣдованій. Змѣевикъ въ 5—7 оборотовъ, конечно сдѣланный изъ металла, является также вполнѣ достаточнымъ для полнаго охлажденія газообразныхъ продуктовъ реакцій.

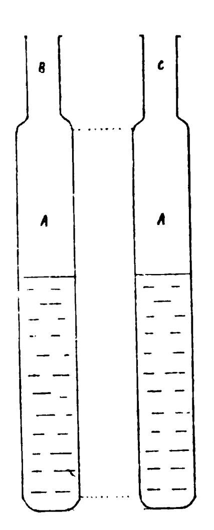
Что касается матеріала, изъ котораго можетъ быть построена камера, то выборъ здѣсь очень не великъ; изъ металловъ единственнымъ не подверженнымъ дѣйствію химическихъ реагентовъ является платина, изъ не металловъ—стекло. Изъ этихъ двухъ веществъ и устраиваются обыкновенно калориметрическія камеры. Конечно, платину слѣдуетъ предпочесть стеклу, какъ по тому, что платина какъ металлъ быстрѣе передаетъ тепло водѣ калориметра, такъ и по тому, что камера изъ платины является менѣе хрупкой по сравненію со стеклянной и болѣе выносливой по отношенію къ рѣзкимъ мѣстнымъ нагрѣваніямъ. Въ силу этого къ стекляннымъ камерамъ прибѣгаютъ только при невозможности пользоваться камерой изъ платины.

Камера можетъ быть укрѣпляема въ калориметрѣ двоякимъ образомъ: или она виситъ въ немъ поддерживаемая за шейку помощью особаго кольца (см. табл. I), которое прикрѣпляется или къ стойкѣ механизма для мѣшалки, или къ одной изъ указанныхъ выше колонокъ защитительной оболочки, или же она становится прямо на дно калориметра.

Въ послѣднемъ случаѣ важно, чтобы дно камеры не прикасалось непосредственно ко дну калориметра, ибо очевидно, что во время опыта сильнѣе всего прогрѣвается именно дно камеры. Въ случаѣ непосредственнаго соприкосновенія его со дномъ калориметра, нѣкоторая часть послѣдняго будетъ нагрѣта сильнѣе, чѣмъ остальная поверхность его, и лучеиспусканіе этой части будетъ очевидно иное, отличное отъ лучеиспусканія остальной поверхности калориметра. Для устраненія такого непосредственнаго соприкосновенія съ дномъ калориметра къ нижней части камеры придѣлываются иногда особыя ножки, или же она устанавливается въ особый таганчикъ.

Что касается формы калориметрической камеры, то—представленная на таб. I и рис. 7 является наиболѣе употребительной. Надо однако замѣтить, что увеличеніе поверхности соприкосновенія сосуда *A* съ жидкостью калориметра всегда

желательно, ибо это увеличеніе ведетъ къ болѣе быстрой передачѣ тепла калориметрической жидкости, что въ свою очередь, укорачивая главный періодъ, уменьшаетъ величину поправки на радіаціи. Этого увеличенія можно достигнуть различно: можно придать сосуду *А* форму подобную представленной на рис. 10 стр. 103, можно его сдѣлать въ видѣ ряда тарелочныхъ камеръ, или даже придать ему видъ змѣевика изъ трубки большого діаметра. Однако не всѣ подобныя видоизмѣненія пригодны для всякаго рода камеръ. Камеры въ видѣ змѣевика, или тарелокъ и т. п. не пригодны для производства въ нихъ химическихъ реакцій, ибо ихъ форма очевидно затрудняетъ процессъ смѣшеніе между реагирующими жидкостями или между измѣненными вслѣдствіе реакціи слоями одной жидкости. Подобныя камеры будутъ пригодны только для опредѣленій теплотъ конденсаціи паровъ, когда камеру будетъ наполнять однородная жидкость, о перемѣшиваніи слоевъ которой нечего заботиться, а также для опредѣленій теплоемкостей газовъ и паровъ. Камеры со звѣздообразнымъ сѣченіемъ, какъ на рис. 10, могутъ быть изготовлены только изъ металла.



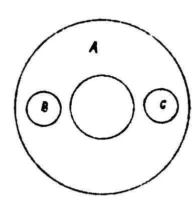


Рис. 6 (1/2 нат. вел.)

На основаніи этого считаемъ не лишнимъ привести здѣсь указаніе такой формы камеры, которая обладаетъ большою поверхностью соприкосновенія съ жидкостью калориметра и въ то же время имѣетъ очень простую конструкцію, позволяющую изготовлять ее и изъ стекла. Это—камера съ центральнымъ сквознымъ каналомъ. Прилагаемый рисунокъ (рис. 6) даетъ общій видъ такой камеры. Она была построена нами для спеціальной цѣли—опредѣленія теплотъ затвердѣванія переохлажденныхъ жидкостей, а потому снабжена двумя горлышками *B* и *C*, въ одно изъ которыхъ вставлялся термометръ, и не снабжена змѣевикомъ. Но очевидно, что послѣдній къ ней легко можетъ быть придѣланъ. Для того, чтобы калориметрическая жидкость, наполняющая центральный каналъ подобной камеры, лучше перемѣшивалась съ остальной жидкостью калориметра, полезно при работахъ съ этой камерой

вставить въ центральный каналъ ея небольшую добавочную мѣшалку.

Для того, чтобы жидкость камеры быстрѣе передавала выдѣленное въ ней тепло жидкости калориметра, всегда полезно вставлять внутрь всякой камеры особую платиновую мѣшалку въ видѣ небольшого винта на платиновомъ стержнѣ, снабженномъ сверху костяной головкой (см. рис. 7). За эту головку мѣшалка можетъ быть приведена во вращеніе отъ руки. Однако при многихъ калориметрическихъ опытахъ введеніе подобной мѣшалки является затруднительнымъ. Этимъ не слѣдуетъ однако смущаться и предполагать, что при отсутствіи подобной мѣшалки не все тепло, выдѣленное данной реакціей будетъ передано жидкости калориметра. Большинство изъ авторитетовъ въ области калориметріи, какъ, напр., Реньо и др., при своихъ изслѣдованіяхъ не вводили мѣшалки въ камеру и считали, что наступленіе равнаго хода температуры въ конечный періодъ калориметрическаго опыта служитъ достаточной гарантіей того, что все тепло передано жидкости калориметра и что слѣдовательно температура жидкости камеры, начиная съ этого момента, вполнѣ сравнялась съ температурой калориметра.

Спеціальное изслѣдованіе этого вопроса, сдѣланное однимъ изъ насъ и изложенное ниже, подтверждаетъ вполнѣ это положеніе.

Переходимъ теперь къ описанію отдѣльныхъ пріемовъ работъ съ камерой, измѣняющихся довольно широко въ зависимости отъ рода изучаемой тепловой реакціи. Для того чтобы это разсмотрѣніе могло послужить руководствомъ для изслѣдователей, собирающихся изучить ту или другія реакцію, мы произведемъ его по такой схемѣ: отдѣлъ первый, *A*—это тѣ реакціи въ которыхъ участвуетъ только одно тѣло; отдѣлъ второй, *B*—реакціи въ которыхъ участвуетъ два и болѣе тѣла. Отдѣльныя реакціи относимыя къ тому или другому изъ этихъ отдѣловъ мы будемъ классифицировать по физическому состоянію реагирующихъ тѣлъ, т.-е. по тому являются ли они твердыми жидкими или газообразными.

А) **Въ реакціи участвуетъ только одно тѣло.**

1) *Это тѣло твердое, остающееся по окончаніи реакціи также твердымъ.* Примѣръ—переходъ аллотропныхъ разностей одна въ другую.

Благодаря дурной теплопроводности большинства твердыхъ

тѣлъ подобнаго рода реакціи не могутъ быть изучаемы въ обыкновенныхъ камерахъ. Для такихъ случаевъ, можетъ быть, будетъ пригодна описанная выше кольцевая камера, особенно если позаботиться о возможно малой толщинѣ кольцевого пространства.

2) *Реагирующее тѣло жидко.*

a) *Продуктомъ его превращенія является твердое тѣло,* напримѣръ, затвердѣваніе переохлажденной жидкости, кристаллизація пересыщеннаго раствора и т. п.

Въ обоихъ этихъ случаяхъ лучше пользоваться также кольцевой камерой. При этомъ полезно вставлять въ кольцевое пространство камеры термометръ, для того чтобы быть увѣреннымъ въ томъ, что тепло, выдѣленное реакціей, все передано жидкости калориметра и что продуктъ реакціи, твердое тѣло, дѣйствительно успѣлъ остыть до температуры калориметра. Полезно тоже озаботиться о возможно малой толщинѣ кольцевого пространства. Переохлажденная жидкость должна быть, конечно, предварительно налита въ камеру, и послѣдняя вставлена въ воду калориметра по меньшей мѣрѣ за $^1/_2$ часа до начала опыта для того, чтобы температура ея могла вполнѣ сравняться съ температурой воды калориметра. Вызвать начало реакціи, т.-е. нарушить переохлажденіе, легко, бросая кристалликъ того же вещества въ содержимое камеры. Описаннымъ пріемомъ мы съ успѣхомъ опредѣляли тепло кристаллизаціи переохлажденнаго бензофенона.

Надо при этомъ замѣтить, что достигнуть переохлажденія намъ удавалось только со стеклянной камерой, и то при томъ условіи, чтобы температура плавленія тѣла лежала не выше 20—30 градусовъ надъ температурой калориметра.

b) *Реагирующее тѣло жидко, продуктъ реакціи также жидкость.* Примѣръ: полимеризація альдегидовъ.

Для этого случая пригодна простая камера безъ змѣевика. Жидкость въ чистомъ видѣ, или въ видѣ раствора должна быть введена въ нее до опыта, при этомъ полезно также не спѣшить началомъ реакціи и дать температурѣ жидкости, налитой въ камеру, выравниться съ температурой калориметра.

Горлышко камеры должно быть закрыто пробкой, и въ камеру съ удобствомъ можетъ быть вставлена мѣшалка. Начало реакціи— въ нашемъ примѣрѣ полимеризацію альдегида—легко вызвать, прибавляя каплю сѣрной кислоты или раствора $ZnCl_2$ къ жидкости, налитой въ камеру, что̀ можно выполнить, пріоткрывая пробку

камеры (для чего ее слѣдуетъ снабдить стеклянной палочкой) и тотчасъ вновь ее закрывая. Вообще никогда не слѣдуетъ оставлять горло камеры открытымъ, тѣмъ болѣе въ періодъ термической реакціи, ибо тепло отъ нагрѣтой жидкости въ камерѣ въ такомъ случаѣ частью теряется черезъ радіацію.

3) *Реакціи, въ которыхъ участвуетъ одинъ газъ или болѣе,* какъ вообще всѣ реакціи съ газами, требуютъ, какъ сказано, особыхъ камеръ, описаніе которыхъ можно найти въ мемуарахъ Бертело.

В) **Реакціи, въ которыхъ участвуютъ два тѣла.**

1) *Одно изъ нихъ твердое;* для реакціи его требуется небольшое количество: 2—3 грамма, такъ что тепломъ, вносимымъ имъ съ собою, всегда можно пренебречь. Другое тѣло жидкое. Здѣсь можно отличить два случая.

а) *Реакція не выдѣляетъ газовъ.* Примѣръ: реакціи растворенія нѣкоторыхъ тѣлъ въ водѣ и др. растворителяхъ, при условіи, что они выдѣляютъ значительное количество тепла, каковы, наприм., SO_3, $AlCl_3$ и т. п.

Въ данномъ случаѣ растворитель удобно помѣщать въ камеру, растворяемыя же тѣла держать рядомъ съ калориметромъ въ небольшихъ пробирочкахъ. Реакцію производятъ, открывая пробку камеры и всыпая внутрь ея содержимое пробирки. Можно также растворяемое тѣло помѣщать въ стеклянныхъ запаянныхъ шарикахъ, которые заранѣе погружаются въ жидкость камеры; шарикъ выдувается на концѣ стеклянной трубочки, запаянной сверху и выступающей изъ пробки, запирающей камеру. Въ этомъ случаѣ реакцію производятъ тѣмъ, что ударомъ деревяннаго молоточка по выдающемуся концу стеклянной трубки, шарикъ разбиваютъ о дно камеры и содержимое его приводятъ такимъ образомъ въ соприкосновеніе съ растворителемъ.

Мы должны однако замѣтить, что употребленіе шариковъ для описываемаго случая не всегда даетъ хорошіе результаты по слѣдующимъ причинамъ.

При разбиваніи шарика часть твердаго тѣла часто попадаетъ въ верхнія части стеклянной трубочки, служащей ея продолженіемъ. Такъ какъ эта трубочка сверху запаяна, то проникновеніе въ нее снизу растворителя часто затрудняется находящимся тамъ воздухомъ и благодаря этому часть твердаго тѣла остается не растворенной. Мы пробовали, выдувъ стеклянный шарикъ, припаивать къ нему стеклянную сплошную палочку, но

въ этомъ случаѣ послѣ наполненія шарика веществомъ его по необходимости приходится запаивать снизу (остро), чѣмъ затрудняется разбиваніе его о дно камеры. Мы не можемъ поэтому рекомендовать введенія въ реакцію твердаго тѣла помощью запаиванія его въ шарики.

Вмѣсто мало удобнаго шарика можно заключать растворяемое твердое тѣло въ пробирку, запертую сверху каучуковой пробкой, сквозь которую проходитъ внутрь пробирки стеклянная палочка. Эту пробирку помощью особой пробки можно укрѣпить въ горлѣ камеры такъ, чтобы нижняя часть пробирки погружалась въ жидкость камеры (см. ниже рис. 8). При такомъ расположеніи реагирующихъ тѣлъ начало взаимодѣйствія можетъ быть вызвано тѣмъ, что ударомъ молоточка о выдающуюся часть стеклянной палочки эта послѣдняя опустится и пробьетъ дно пробирки.

Должно однако замѣтить, что при этомъ опусканіе стеклянной палочки сквозь пробку часто очень затрудняется треніемъ ея о каучукъ пробки; затѣмъ если реагирующее твердое тѣло мягко или порошкообразно, то, засыпая дно пробирки, оно сильно препятсвуетъ пробиванію его палочкой.

Во всѣхъ подобныхъ случаяхъ почти неизбѣжнымъ является описанное выше непосредственное бросаніе тѣла внутрь камеры. Пользуясь этимъ послѣднимъ пріемомъ, нами было опредѣлено тепло растворенія $AlBr_3$ (безводнаго) въ растворѣ $KBr+Br$; число, соотвѣтствующее этой реакціи, было намъ наеобходимо для вычисленій теплотъ раствореній сплавовъ Cu и Al въ $KBr+Br$. Для того же случая, т.-е. для изслѣдованія въ камерахъ реакцій твердыхъ тѣлъ съ жидкостями, можетъ быть пригоденъ также приборчикъ, представленный на прилагаемомъ рисункѣ (рис. 7).

Въ камеру черезъ горло вставляется съ помощью пробки стеклянная пробирочка *A*, вытянутая внизу на конусъ *b*. Снизу она открыта, а внутрь ея вставлена стеклянная съ обѣихъ концовъ открытая трубка *B*, пришлифованная своимъ нижнимъ концомъ къ внутреннимъ стѣнкамъ коническаго суженія пробирки *A*. Сквозь эту стеклянную трубочку проходитъ стержень платиновой мѣшалки *C*. Въ кольцевое пространство между стѣнками пробирки *A* и внутренней трубочки *B* помѣщается порошокъ предназначеннаго для реакціи твердаго тѣла. Мы изслѣдовали этимъ пріемомъ взаимодѣйствія сплавовъ мѣди и аллюминія съ растворомъ брома въ бромистомъ каліи.

Весь приборчикъ располагается такъ, что нижній конецъ его не погруженъ въ жидкость (для избѣжанія всасыванія жидкости сквозь шлифъ въ кольцевое пространство содержащее порошокъ тѣла). Въ моментъ начала реакціи приподымаютъ внутреннюю трубочку *B*, отчего порошокъ тѣла высыпается въ жидкость камеры. Взаимодѣйствіе его съ послѣдней ускоряютъ вращеніемъ платиновой мѣшалки. Послѣднее является необходимымъ въ тѣхъ случаяхъ когда взаимодѣйствіе твердаго тѣла съ жидкостью сопровождается покрытіемъ послѣдняго хотя бы временной коркою, такъ что реакція безъ перемѣшиванія или сильно замедляется, или даже останавливается вовсе.

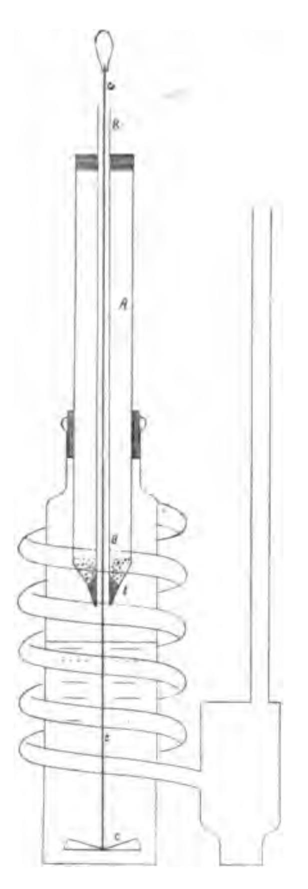


Рис. 7 (1/2 нат. вел.)

Когда при помощи мѣшалки данная реакція почти закончилась, пробирку продвигаютъ сквозь пробку внутрь камеры возможно глубоко для того, чтобы заставить прореагировать и тѣ кусочки, или даже пылинки вещества, которыя при открытіи пробирки случайно не упали въ жидкость камеры и удержались на стѣнкахъ ея.

b) ***Реакція твердаго тѣла съ жидкостью камеры выдѣляетъ газы***. Примѣры: раствореніе многихъ металловъ въ кислотахъ, реакціи между углекислыми солями и кислотами.

При этихъ изслѣдованіяхъ неудобно напередъ наливать реагирующую жидкость въ камеру, ибо нѣтъ возможности ввести въ нее твердое тѣло такъ, чтобы, выдѣляемый при реакціи газъ не выдѣлялся частью черезъ горло камеры и не уносилъ бы съ собою тепла. Кромѣ того при трудности регулировать введеніе твердаго тѣла всегда можно опасаться вспѣниванія жидкости камеры, приводящаго къ выливанію части ея въ змѣевикъ, въ запасную камеру и черезъ отводную трубку наружу. Кромѣ того, даже въ случаяхъ менѣе быстраго выдѣленія газовъ, допуская даже, что порошокъ твердаго тѣла вводится въ жидкость камеры безъ всякаго открыванія ея горла, все же подобнаго введенія нельзя рекомендовать на основаніи слѣдующаго явленія. Въ моментъ контакта твердаго тѣла съ жидкостью

камеры отдѣльные кусочки перваго часто подымаются вспѣнивающейся жидкостью и прилипаютъ къ верхнимъ частямъ внутреннихъ стѣнокъ камеры. Когда затѣмъ вспѣниваніе ослабнетъ и уровень жидкости въ камерѣ понизится, то эти кусочки, насытивши окружающія ихъ капли растворителя, останутся очевидно внѣ возможности соприкосновенія съ остальной массой жидкости, налитой въ камеру, и такимъ образомъ реакція не будетъ доведена до конца. Никакая мѣшалка очевидно не будетъ въ состояніи устранить подобное явленіе, съ которымъ намъ не разъ приходилось бороться при выработкѣ методовъ изслѣдованія подобныхъ реакцій.

Поэтому мы можемъ рекомендовать какъ правило при изслѣдованіи такихъ реакцій поступать обратно, т.-е. помѣщать твердое тѣло, порошокъ, или куски въ сухую камеру и обливать ихъ постепенно требуемой жидкостью. Этотъ пріемъ имѣетъ то драгоцѣнное свойство, что частички тѣла, приподнятыя и прилѣпленныя къ стѣнкамъ при введеніи первой порціи жидкости, смываются слѣдующими приливаемыми частями ея и такимъ образомъ не остаются внѣ сферы взаимодѣйствія. При этомъ пріемѣ также гораздо легче регулировать скорость процесса взаимодѣйствія жидкости и твердаго тѣла и избѣжать выбрасыванія части жидкости изъ камеры (что чисто бываетъ при очень быстрыхъ реакціяхъ). При этомъ способѣ всегда слѣдуетъ брать растворителя несравненно болѣе теоретическаго количества, дабы избѣжать слишкомъ большого замедленія реакціи, происходящаго отъ насыщенія растворителя.

Мы пользовались описаннымъ пріемомъ для опредѣленіи теплотъ растворенія сплавовъ *Zn* и *Al* въ водной соляной кислотѣ. Детали метода понятны изъ рисунка таб. I. Въ горло платиновой камеры, содержащей отвѣшенные количества порошка сплава, вставляется особый приборчикъ, состоящій изъ стекляннаго цилиндра *DD*, запирающагося снизу краномъ; цилиндръ этотъ содержитъ растворъ соляной кислоты. Температура этого раствора должна быть принята въ расчетъ при вычисленіяхъ теплового эффекта реакціи, ибо онъ или вноситъ съ собою нѣкоторую долю тепла, если температура его выше конечной температуры опыта, или обратно поглощаетъ часть тепла. Поэтому въ жидкость, налитую въ цилиндръ, мы вставляли короткій термометръ *P* съ дѣленіями на $^1/_5{}^0$ и небольшую стеклянную мѣшалку; а также опредѣляли заранѣе теплоемкость

этой жидкости. Передъ наступленіемъ главнаго періода, т.-е. передъ открытіемъ крана для выпуска жидкости, содержимое цилиндра нѣсколько разъ перемѣшивается. Послѣ этого кранъ осторожно открывается примѣрно такъ, чтобы вытеканіе содержимаго цилиндра (50 куб. сант.) заняло не менѣе 5 промежутковъ главнаго періода (т.-е. 2,5′). Въ теченіе всего этого времени производятся отсчитыванія температуры вытекающей жидкости, соотвѣтственно каждому изъ этихъ промежутковъ. Среднее изъ этихъ отсчитываній, которыя вообще должны быть близки между собой, берется какъ средняя температура введенной въ камеру жидкости. Разность ея и максимальной температуры, до которой дѣйствительно (безъ введенія поправки) поднялся термометръ калориметра умноженная на теплоемкость и вѣсъ введенной жидкости (вѣсъ вытекающей жидкости долженъ быть опредѣленъ отдѣльными опытами) даетъ положительную или отрицательную величину тепла, вносимаго этою жидкостью въ калориметръ.

Понятно, что чѣмъ меньше эти величины, тѣмъ вообще лучше. Поэтому полезно подогрѣвать вводимую жидкость до температуры немного выше комнатной, приблизительно такъ, чтобы температура ея была близка къ ожидаемой конечной температурѣ калориметра.

При изученіи описываемыхъ реакцій, какъ сопровождающихся выдѣленіемъ газообразныхъ продуктовъ, змѣевикъ и запасная камера являются, очевидно, необходимыми частями калориметрической камеры, ибо выдѣляемые при реакціи газы очевидно должны быть предварительно охлаждены до температуры воды калориметра, прежде чѣмъ они выйдутъ изъ него наружу. Можно задаться вопросомъ, какую длину долженъ имѣть змѣевикъ, чтобы это охлажденіе было полнымъ. Мы пользовались въ различныхъ нашихъ изслѣдованіяхъ змѣевикомъ въ 5—7 оборотовъ, длиною отъ 0,5 до 0,7 метра.

При вычисленіи теплотъ реакцій, сопровождающихся выдѣленіемъ газовъ, слѣдуетъ вводить поправку на тепло испаренія воды или другой жидкости, уносимой выдѣляющимся газомъ въ видѣ пара, его насыщающаго: По Thomsen'у, эта поправка въ случаѣ воды равна 114 cal. на 1 граммъ выдѣляющагося водорода, при температурѣ 19°.

2) *Оба реагирующія тѣла жидки.* Примѣры: реакціи присоединенія *Br.*, H_2SO_4 къ непредѣльнымъ органическимъ соединеніямъ, разложеніе хлорангидридовъ водой и т. п.

При изслѣдованіи этого рода реакцій одно изъ реагирующихъ тѣлъ въ чистомъ видѣ или въ видѣ раствора наливается въ камеру. Второе тѣло, напр., *Br*, H_2SO_4 и др. запаивается въ шарикъ, который погружается въ жидкость камеры. При наступленіи главнаго періода, для начала реакціи, ударомъ деревяннаго молоточка о выдающуюся изъ пробки камеры часть трубочки, на концѣ которой выдутъ шарикъ, содержащій вторую жидкость, разбиваютъ этотъ послѣдній о дно камеры. Полезно при этомъ для лучшаго смѣшенія жидкостей вставлять въ камеру платиновую мѣшалку.

При работахъ со стеклянной камерой разбиваніе о дно ея шарика со второй изъ реагирующихъ жидкостей, конечно, должно быть исключено. Въ этихъ случаяхъ можно придать опыту слѣдующее расположеніе (рис. 8). Въ горло камеры *A* черезъ пробку вставляется пробирка *B*, содержащая отвѣшенное количество второй изъ реагирующихъ жидкостей. Дно этой пробирки сдѣлано (выдуваніемъ) возможно тонкимъ, а черезъ пробку *C*, запирающую пробирку, пропущена стеклянная палочка *D*, кончающаяся снизу маленькимъ шарикомъ *E*. Немножко выше этого шарика къ палочкѣ привязанъ (свободными концами кверху) пучокъ платиновыхъ проволокъ *ff*, или длинныхъ полосокъ платиновой сѣтки. При началѣ главнаго періода ударомъ молоточка о верхнюю часть стеклянной палочки проталкиваютъ ее черезъ пробку и пробиваютъ дно пробирки. При этомъ не лишнимъ бываетъ укрѣпить въ верхней части стеклянной палочки задержку *H*, для того, чтобы палочка, пробивъ дно пробирки, не достигли бы дна камеры и не разбила бы этого послѣдняго. Когда дно пробирки пробито, то палочку опять подымаютъ кверху, при чемъ свободные концы пучка платиновой проволоки, зацѣпляясь за края разбитой пробирки, растопыриваются вѣеромъ, образуя родъ мѣшалки. Этой послѣдней и пользуются для быстрѣйшаго смѣшенія обѣихъ жидкостей.

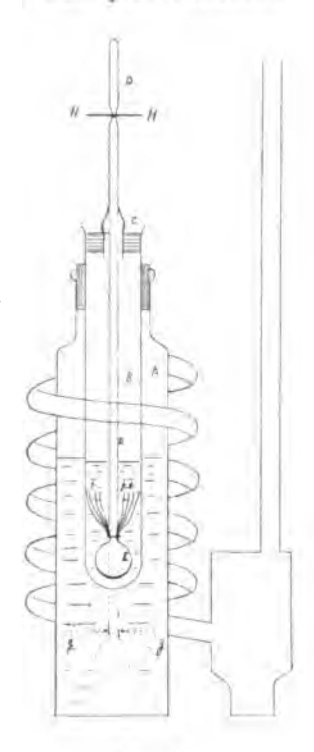


Рис. 8.

Мы пользовались въ нѣкоторыхъ случаяхъ подобнымъ приспособленіемъ.

Если вторая изъ реагирующихъ жидкостей должна быть взята въ видѣ разжиженнаго раствора, то ее слѣдуетъ вводить помощью приспособленія, указаннаго ниже въ главѣ объ опредѣленіяхъ теплотъ нейтрализаціи.

Вносимое ею тепло должно быть принято въ расчетъ.

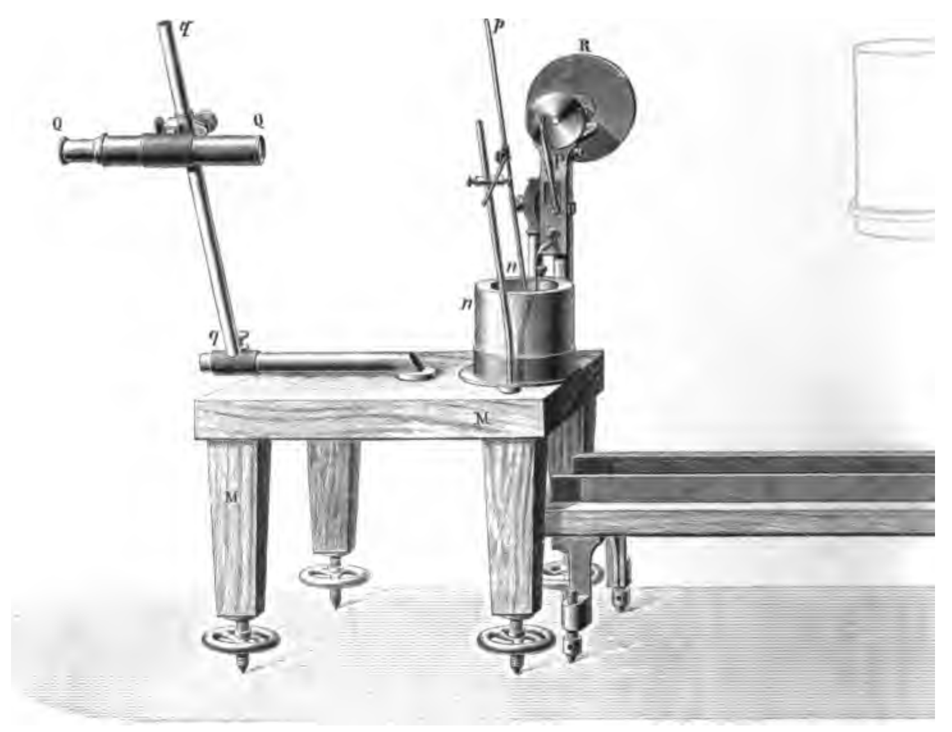
3) *Реакціи между жидкостями и газами* и

4) *реакціи между газами*;

Для ознакомленія съ методами изслѣдованія этого рода реакціи, изъ которыхъ типичной является реакція горѣнія тѣлъ въ атмосферѣ кислорода подъ обыкновеннымъ давленіемъ, мы отсылаемъ желающихъ къ указанной выше книгѣ В. Ф. Лугинина.

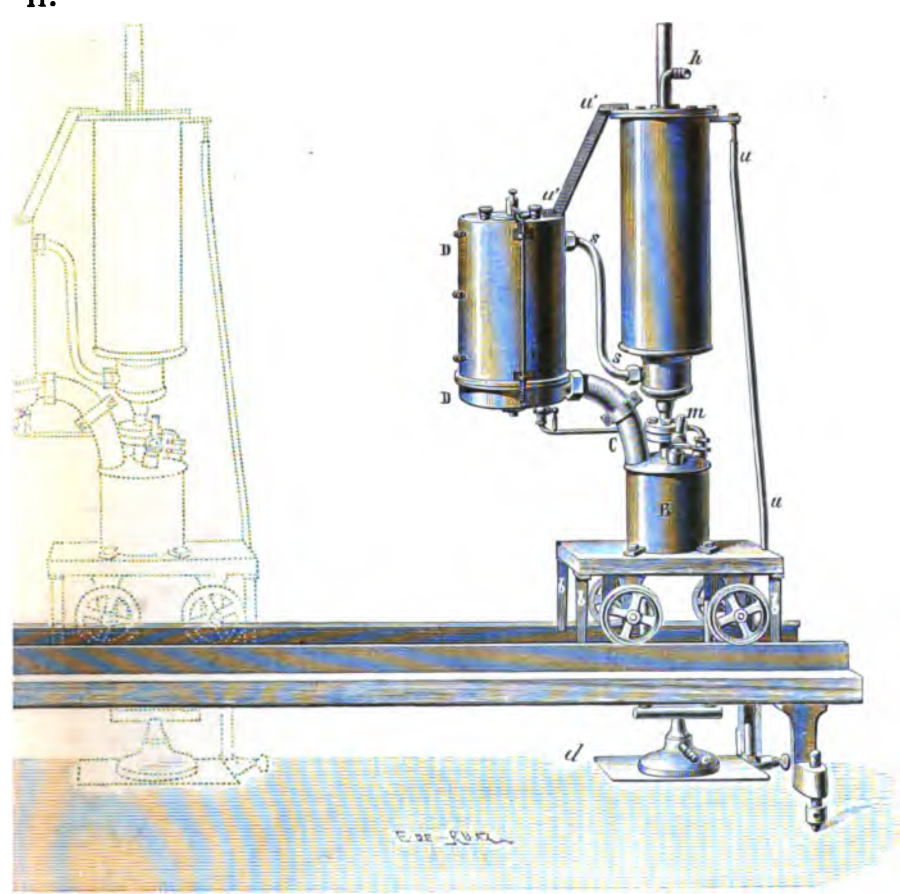
А. Н. Щукаревъ.

Таблиц



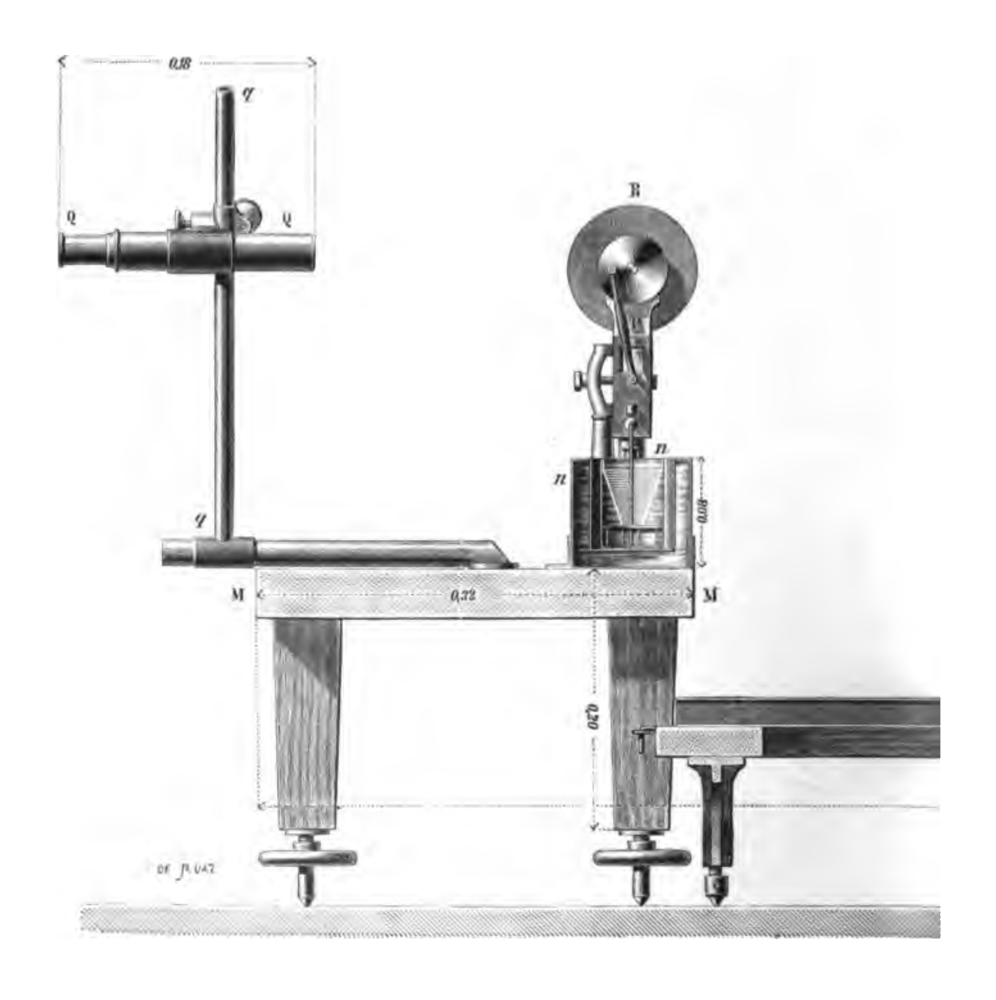
$^1/_{10}$ натуральнс

II.

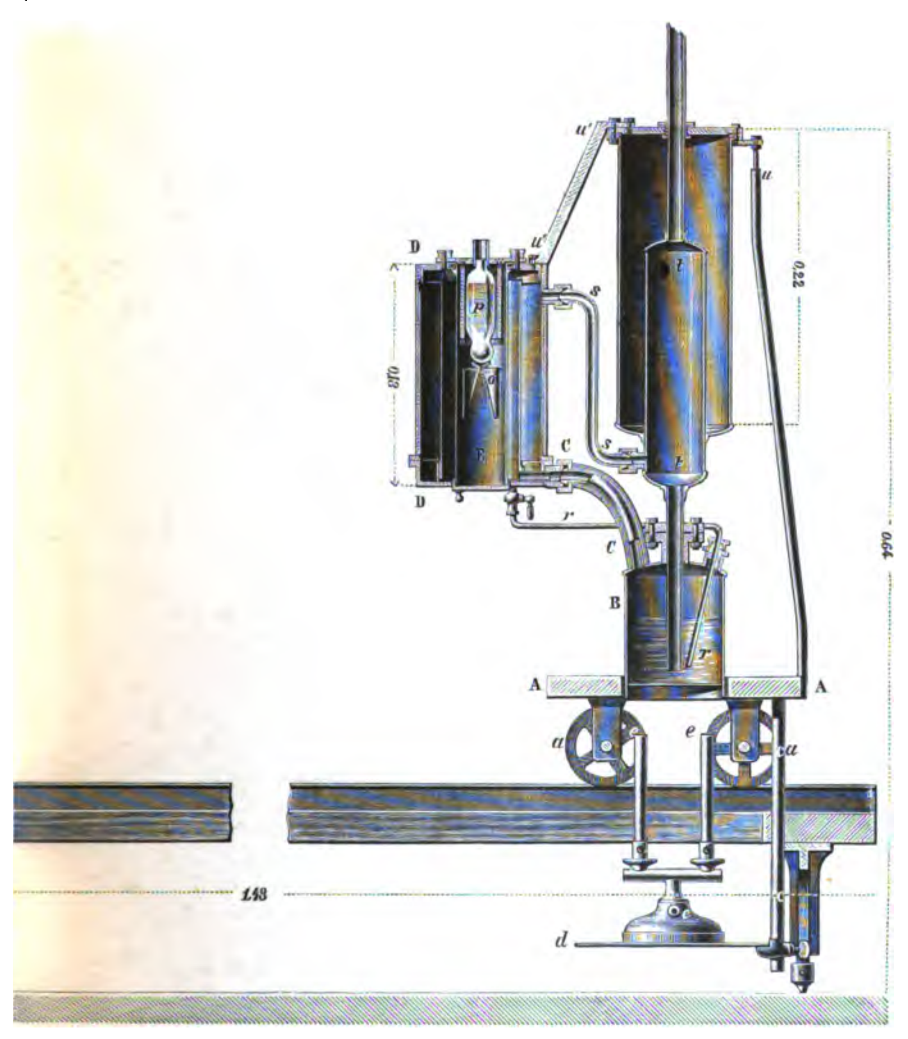


й величины.

Табли[illegible]



;да III.



ГЛАВА ВОСЬМАЯ.

Методы и приборы, служащіе для опредѣленія теплоемкости жидкихъ и твердыхъ тѣлъ.

Существуютъ два совершенно различныхъ метода опредѣленія теплоемкости жидкихъ и твердыхъ тѣлъ. Первый—это методъ охлажденія, выработанный Реньо и пригодный только для опредѣленій теплоемкостей при сравнительно невысокихъ температурахъ (не выше 30—35°). Мы не употребляли его въ нашей лабораторіи, а потому я и не буду на немъ останавливаться, и перейду прямо къ описанію второго метода опредѣленія теплоемкостей — способу смѣшенія. Этотъ второй методъ состоитъ въ томъ, что изучаемое тѣло нагрѣвается до требуемой температуры и быстро погружается въ воду калориметра, которой и отдаетъ все свое тепло. Для производства опытовъ по этому способу требуются слѣдующіе приборы: во-первыхъ нагрѣватель, служащій для нагрѣва изслѣдуемаго тѣла до опредѣленной и постоянной температуры, во-вторыхъ калориметръ.

Наиболѣе простой формой нагрѣвателя является баня, наполненная масломъ, ртутью, или крѣпкимъ растворомъ какой-либо соли (напр., крѣпкимъ растворомъ хлористаго цинка). Нагрѣтое въ этой банѣ тѣло отъ руки переносится въ калориметръ. Далѣе мы покажемъ, какія неудобства представляетъ этотъ методъ. Мы должны однако замѣтить, что, несмотря на нихъ, онъ употреблялся многими изслѣдователями какъ-то: Коппомъ, Вюльнеромъ и, между прочимъ, фонъ-Рейсомъ, который изслѣдовалъ посредствомъ его многія вещества, надъ которыми и я производилъ свои опредѣленія.

Несовершенство этого метода уже давно побудило многихъ наблюдателей конструировать приборы, представляющіе большую гарантію въ точности получаемыхъ результатовъ. Нагрѣватели эти болѣе сложнаго типа могутъ быть двухъ родовъ:

неподвижные, къ которымъ придвигается калориметръ съ водой и другіе, гдѣ, напротивъ, калориметръ остается неподвижнымъ и къ нему придвигается нагрѣватель. Къ первому типу принадлежатъ нагрѣватели Реньо, Неймана, и также первый, построенный мною и описанный въ A. de Ch. et Phys. (5) **27** p. 398.

Ко второму типу принадлежатъ нагрѣватели Бунзена (Pg. A. 14 s. 19), а также и мой нагрѣватель, описаніе котораго слѣдуетъ далѣе.

Въ пользу второго типа нагрѣвателей говоритъ его несомнѣнное удобство, въ сравненіи съ первымъ. Въ самомъ дѣлѣ, для того, чтобы убѣдиться въ этомъ, достаточно перечислить всѣ тѣ операціи, которыя приходится произвести передъ самымъ погруженіемъ тѣла въ калориметръ по окончаніи предварительнаго періода между двумя отсчитываніями термометра, т.-е. въ продолженіе менѣе 30 секундъ, въ случаѣ работъ съ приборомъ имѣющимъ неподвижный нагрѣватель и подвижный калориметръ: a) остановить двигатель, b) отдѣлить мѣшалку отъ механизма, приводящаго ее въ движеніе, c) подвести калориметръ подъ нагрѣватель, d) уронить въ него нагрѣтое тѣло, e) отодвинуть калориметръ на прежнее мѣсто, f) вновь соединить мѣшалку съ механизмомъ, g) пустить въ ходъ двигатель. Надобно замѣтить при этомъ, что передвиженіе калориметра къ нагрѣвателю и обратно необходимо производить крайне осторожно, изъ опасенія расплескать налитую въ него воду.

Изъ сказаннаго понятно, почему я остановился въ послѣднее время на системѣ, состоящей изъ неподвижного калориметра и подвижного нагрѣвателя, двигающагося по рельсамъ. Къ описанію этого прибора мы и приступаемъ. Мой приборъ (см. таб. II, III и IV) состоитъ изъ: собственно нагрѣвателя, помѣщеннаго на металлической телѣжкѣ, могущей двигаться по рельсамъ длиною немного болѣе одного метра. Близъ одного изъ концовъ этихъ рельсовъ (стальныхъ или латунныхъ) на особой деревянной скамейкѣ устанавливается калориметръ и механизмъ, приводящій въ движеніе его мѣшалку.

Самъ нагрѣватель состоитъ изъ слѣдующихъ частей: 1) котелка *B*, могущаго вмѣстить до 300 куб. сан. жидкости, пары которой служатъ для нагрѣванія прибора, 2) непосредственно надъ нимъ установленнаго вертикальнаго холодильника, въ который во время опыта непрерывно притекаетъ холодная вода, въ то время какъ нагрѣтая вода удаляется. Для послѣдней цѣли слу-

жатъ двѣ металлическія трубки, загнутыя подъ прямымъ угломъ, изъ которыхъ одна, доходящая до дна холодильника служитъ для притока холодной воды, а другая—для отвода нагрѣтой воды; эти металлическія трубки соединены помощью длинныхъ каучуковыхъ трубокъ съ водянымъ краномъ и съ раковиною. Длина каучуковыхъ трубокъ такова, что онѣ могутъ обслуживать холодильникъ при всѣхъ его положеніяхъ на рельсахъ, и слѣдовательно не препятствуютъ движенію прибора. Центральная трубка холодильника *tt* (таб. III) доходитъ до дна котелка, и служитъ для возвращенія въ него конденсированнаго въ холодильникѣ пара. Котелокъ укрѣпленъ на особой металлической платформѣ *AA*, составляющей верхъ телѣжки съ 4-мя колесцами *aa*, могущей двигаться по рельсамъ. Къ платформѣ этой снизу прикрѣплена особая штанга *c*, поддерживающая металлическую дощечку *d*, на которой устанавливается газовая горѣлка *e* (простая или тройная, смотря по температурѣ кипѣнія жидкости въ котелкѣ). Въ платформѣ подъ котелкомъ сдѣланъ круглый вырѣзъ, благодаря которому пламя горѣлки непосредственно дѣйствуетъ на дно его и приводитъ въ кипѣніе налитую въ него жидкость. Горѣлка также соединена съ газовымъ краномъ посредствомъ достаточно длинной каучуковой трубки, не мѣшающей движенію прибора по рельсамъ. 3) Паръ, образованный въ котелкѣ, черезъ широкій паропроводъ приводится во вторую часть прибора *DD*—собственно нагрѣватель. Часть пара, сгущающаяся въ этомъ нагрѣвателѣ, при первомъ соприкосновеніи съ холодными стѣнками, его отводится обратно въ котелокъ посредствомъ тонкой металлической трубки *rr*, проникающей до дна котелка.

Паръ, прошедшій черезъ нагрѣватель *DD*, трубкою *ss* отводится въ холодильникъ *tt* и, сгустившись въ немъ, возвращается на дно котелка подъ поверхность жидкости, наполняющей его. Паропроводная трубка *CC*, особенно въ случаѣ употребленія для нагрѣва высоко-кипящихъ жидкостей, дѣлается возможно короткой, такъ что нагрѣватель *DD* располагается весьма близко отъ холодильника. Благодаря этому я получилъ возможность опредѣлять теплоемкость тѣлъ при 200° и даже выше. Для лучшаго предохраненія паропровода *CC* отъ охлажденія онъ обматывается асбестовой бумагой, и обкладывается поверхъ ея латунной оболочкой, которая удерживаетъ на мѣстѣ асбестовую обкладку.

Собственно нагрѣватель *DD* я устраиваю въ послѣднее время такимъ образомъ, что онъ состоитъ изъ трехъ концентрическихъ

трубокъ, изъ которыхъ наружная для большого предупрежденія отъ охлажденія обкладывается асбестовымъ картономъ, закрытымъ сверху тонкой латунной оболочкой. Первое кольцеобразное пространство между наружными стѣнками цилиндра и стѣнками промежуточнаго цилиндра наполняется паромъ и служитъ для предохраненія отъ охлажденія второго внутренняго кольцеобразнаго пространства, тоже наполненнаго паромъ. Послѣдній поступаетъ изъ котелка прежде во внутреннее кольцевое пространство, а отсюда уже идетъ въ наружное.

Благодаря такому устройству въ центральной трубкѣ E нагрѣвателя DD устанавливается весьма постоянная температура. Толщина этихъ кольцеобразныхъ пространствъ различна. Наружному предохранительному кольцу достаточно давать толщину не болѣе 1 сант. Толщина внутренняго кольцевого пространства можетъ быть до 5 сант., при этомъ описанная тонкая отводная трубка устанавливается такимъ образомъ, что черезъ нее можетъ стекать жидкость какъ изъ наружнаго, такъ и изъ внутренняго кольцевого пространствъ.

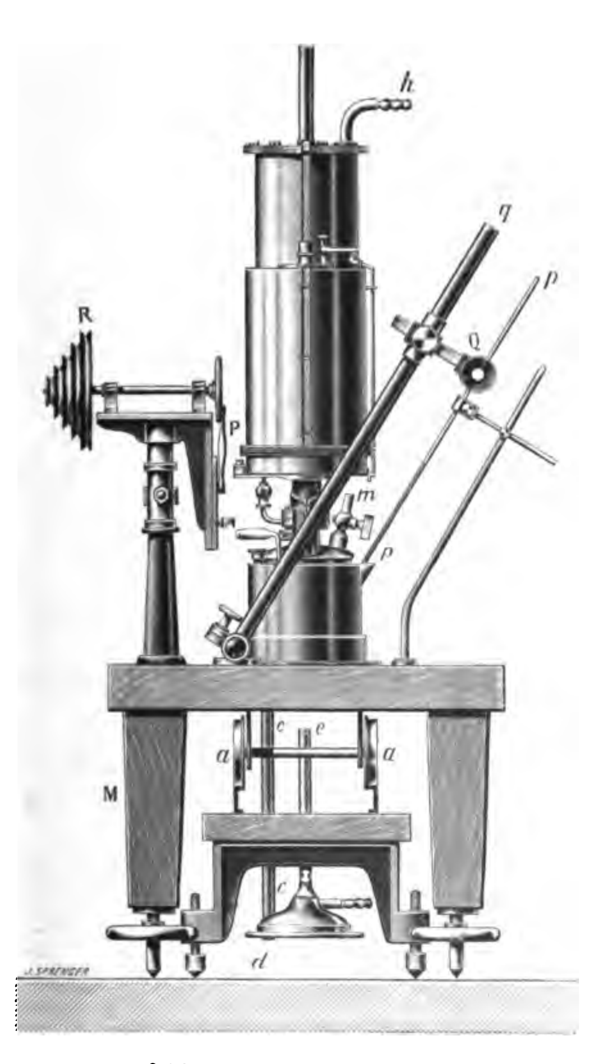
Центральный каналъ E, въ которомъ нагрѣвается изслѣдуемое тѣло, не сообщается съ паромъ и закрытъ сверху и снизу особыми крышками. Сверху его запираетъ металлическій кружокъ, плотно привинчивающійся къ верхней крышѣ цилиндра DD помощью двухъ гаекъ. На этомъ кружкѣ расположены различныя части, служащія для механическаго открыванія нижняго отверстія канала, а также щипцовъ, удерживающихъ внутри канала E нагрѣтое тѣло; онъ имѣетъ также отверстіе для установки термометра, показывающаго температуру нагрѣваемаго тѣла.

Приблизительно посрединѣ длины центральнаго канала нагрѣвателя расположены щипцы O, въ которыхъ удерживается нагрѣваемое тѣло. Щипцы эти представляютъ собою двѣ ложкообразныя половинки, плотно прижимаемыя другъ къ другу. При раскрытіи этихъ половинокъ удерживаемое въ нихъ нагрѣваемое тѣло падаетъ.

Приспособленіе, помощью котораго раскрываются эти щипцы, имѣетъ слѣдующее устройство. Сквозь кружокъ, запирающій верхнее отверстіе канала (таб. IV, рис. 2), проходитъ стержень f, оканчивающійся сверху кнопкой g.; вокругъ этого стержня обвита пружина p, которая, дѣйствуя на крестообразные рычажки, связанные съ половинками щипцовъ, плотно прижимаетъ ихъ другъ къ другу.

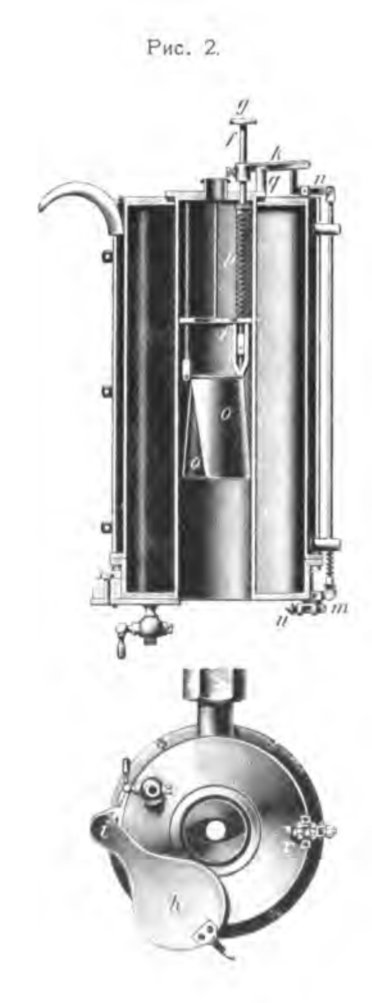
Таблица IV.

Рис. 1.



0,15 натуральной величины.

Рис. 2.



При нажиманіи на кнопку *g* стержень *f* опускается, рычажки раздвигаются, щипцы раскрываются, и тѣло падаетъ. Почти одновременно съ этимъ (собственно на долю секунды ранѣе) открывается нижнее отверстіе канала *E*, такъ что тѣло при паденіи не встрѣчаетъ уже затвора этого отверстія. Благодаря такому приспособленію нагрѣтое тѣло падаетъ автоматически и, проходя въ воздухѣ до момента погруженія въ воду калориметра сравнительно короткое пространство (не болѣе 15 сантиметровъ), не успѣваетъ замѣтно охладиться. Для освобожденія затвора запирающаго нижніе отверстіе канала *E*, служитъ слѣдующій механизмъ: на стержнѣ *f* утвержденъ горизонтальный стерженекъ *k*, опускающійся при нажатіи на кнопку *g* вмѣстѣ со стержнемъ *f*; онъ остается при этомъ горизонтальнымъ и не уклоняется ни въ ту, ни въ другую сторону, удерживаемый въ прорѣзѣ колонки *q*, которая и служитъ ему направляющей. Стерженекъ этотъ надавливаетъ на конецъ колѣнчатаго рычажка *n*, благодаря чему другой конецъ этого рычажка приподымается. Послѣдній тянетъ вверхъ прутъ, расположенный сбоку и параллельно съ нагрѣвателемъ *DD*. Прутъ этотъ тянетъ за собою конецъ второго колѣнчатаго рычажка *m*, расположеннаго въ нижней части нагрѣвателя *DD*, при чемъ другой конецъ этого послѣдняго заставляетъ двигаться особую задвижку *u*, удерживающую на мѣстѣ затворъ *h* нижняго отверстія канала *E*; послѣдній откидывается при этомъ въ сторону дѣйствіемъ сильной пружины *i*, навернутой на его оси. Такъ открывается нижнее отверстіе канала. Моментъ этого открытія очевидно вполнѣ зависитъ отъ той высоты, на которой укрѣпленъ стерженекъ *k* на стержнѣ *f*. Рядомъ предварительныхъ пробъ находятъ то положеніе этого стерженька, при которомъ открытіе нижняго отверстія совершается на долю секунды ранѣе раскрытія щипцовъ *O* и выпаденія изъ нихъ тѣла, которое при этомъ, не встрѣчая уже затвора *h* и падаетъ совершенно свободно.

Надъ щипцами *O* и въ непосредственномъ соприкосновеніи съ нагрѣваемымъ тѣломъ помѣщается резервуаръ термометра, измѣряющаго температуру этого тѣла. Я иногда вставляю этотъ резервуаръ въ небольшой стеклянный сосудъ *p* (таб. III), наполненный нефтянымъ масломъ. Термометры, служащіе при этихъ опытахъ, подробно описаны на стр. 11 главы о термометрахъ. Они должны быть длиною около 15 сант., для того чтобы по возможности избѣжать вліянія выдающагося столба. Въ тѣхъ же

рѣдкихъ случаяхъ, когда избѣжать этого невозможно, слѣдуетъ производить специальные опредѣленія этого вліянія (см. стр. 13).

Въ заключеніе этого описанія слѣдуетъ упомянуть еще о двухъ металлическихъ стержняхъ *u* и *u'u'*, изъ которыхъ одинъ связываетъ нагрѣватель съ холодильникомъ, а другой—верхъ холодильника съ платформой телѣжки. Благодаря этимъ стержнямъ, а также свинцовому грузу, не представленному на чертежѣ и накладываемому на заднюю часть платформы телѣжки, нагрѣватель уравновѣшивается и достигается полная устойчивость его.

Какъ сказано было выше, описанный приборъ можетъ двигаться по рельсамъ, для чего служатъ четыре колесца *aa*, укрѣпленные на двухъ осяхъ подъ телѣжкой *AA*. Для большей правильности и устойчивости хода телѣжки послѣдняя снабжена еще четырьмя стойками *bb* (таб. II), оканчивающимися маленькими роликами, которые двигаются внутри рельсовъ, и препятствуютъ прибору наклоняться впередъ, при нажатіи на кнопку *g*. Въ обоихъ концахъ рельсовъ устроены особые упоры, ограничивающіе ходъ телѣжки и не позволяющіе аппарату сойти съ рельсовъ, особенно во время откатыванія его отъ калориметра. Деревянная доска, на которой утверждены рельсы, имѣетъ широкій прорѣзъ въ серединѣ для свободнаго движенія горѣлки, находящейся подъ телѣжкой, и снабжена четырьмя ножками съ уравнительными винтами.

Переходимъ теперь къ описанію калориметра. Такъ какъ собственно нагрѣватель *DD*, содержащій въ своемъ каналѣ нагрѣваемое тѣло, расположенъ довольно высоко надъ столомъ, на которомъ устанавливается весь приборъ, то для сокращенія пространства, пробѣгаемаго падающимъ тѣломъ, удобнѣе располагать калориметръ не прямо на рабочемъ столѣ, а на особой скамейкѣ *MM* (таб. II и III), на верхней доскѣ которой устанавливается какъ калориметръ съ его оболочкой, такъ и механизмъ *R*, служащій для приведенія въ движеніе его мѣшалки, а также стержень, служащій для удержанія термометра *P*. Скамейка эта имѣетъ четыре ножки съ уравнительными винтами.

Для предохраненія калориметра отъ случайныхъ колебаній температуры внѣшней среды онъ окруженъ оболочкой *nn*, между двойными стѣнками которой налита вода. Калориметръ устанавливается внутри этой оболочки на особомъ эбонитовомъ тре-

угольникѣ. Оболочка со стоящимъ внутри ея калориметромъ вставляется въ особое металлическое кольцо, привинченное къ доскѣ скамейки.

При употребленіи нагрѣвателя тѣхъ размѣровъ, которые мною выработаны, калориметръ не могъ быть взятъ значительныхъ размѣровъ и вмѣщалъ всего лишь отъ 150 до 175 грам. воды. При нѣсколько большихъ размѣрахъ всего прибора его легко было бы довести до емкости въ 250 грам., что представило бы, конечно, нѣкоторую выгоду.

Калориметръ снабженъ вертикальной мѣшалкой, приводимой въ движеніе маленькимъ электромагнитнымъ двигателемъ со скоростью около 60—70 ходовъ вверхъ и внизъ въ одну минуту, при помощи механизма, вполнѣ понятнаго изъ чертежа. Мѣшалка обычнымъ образомъ изолирована отъ двигающаго механизма костяной смычкой.

Для того чтобы удержать въ центральномъ положеніи нагрѣтое тѣло, упавшее въ воду калориметра,—такъ какъ иначе оно могло бы препятствовать правильному движенію мѣшалки,—я вставляю въ калориметръ особое кольцо, удерживающееся въ немъ треніемъ. Къ этому кольцу прикрѣплены восемь прутиковъ, сближающихся книзу и загнутыхъ такъ, что они образуютъ внутри калориметра нѣчто въ родѣ корзинки; послѣдняя обтянута со дна и съ боковъ металлическою сѣткой. Нагрѣтое тѣло падая во время опыта въ эту корзинку, остается въ ней въ вертикальномъ положеніи и не препятствуетъ движенію мѣшалки; сверхъ того, оно остается во все время теплоотдачи окруженнымъ со всѣхъ сторонъ калориметрической жидкостью, чего не бываетъ, когда оно падаетъ на дно калориметра. По окончаніи опыта кольцо съ корзинкой можетъ быть вынуто изъ калориметра и легко высушено.

Какъ сказано было выше, для возможно большаго сокращенія пути, проходимаго падающимъ нагрѣтымъ тѣломъ, я былъ принужденъ установить калориметръ на особой скамейкѣ; вслѣдствіе этого при придвиганіи нагрѣвателя къ калориметру между ними остается небольшое сравнительно пространство и я принужденъ ставить въ наклонномъ положеніи термометръ, показывающій температуру воды калориметра. Это достигается особою держалкой, укрѣпленной на наклонномъ стержнѣ, ввинченномъ въ доску скамейки.

Употребляемый при этихъ опытахъ термометръ принадле-

житъ къ общему типу калориметрическихъ термометровъ. На немъ нанесена точка нуля, нѣсколько дѣленій выше и ниже ея, затѣмъ имѣется запасная камера и шкала въ 7—8 градусовъ, изъ которыхъ каждый раздѣленъ на 50 частей. Показанія его отсчитываются помощью горизонтальной зрительной трубы QQ, двигающейся по стержню q, который можетъ быть также установленъ въ наклонномъ положеніи, параллельно термометру. Отсчитыванія производятся съ точностью $^1/_{10}$ дѣленія, т.-е. съ точностью $^1/_{500}$ градуса.

Показанія короткаго термометра, помѣщеннаго въ нагрѣвателѣ, отсчитываются также помощью особой зрительной трубы съ точностью $^1/_{10}$ дѣленія, т.-е. съ точностью $^1/_{50}{}^0$, что вполнѣ достаточно, ибо отсчитывается шкала сравнительно большаго числа градусовъ между температурой нагрѣвателя и воды калориметра.

При опредѣленіяхъ теплоемкостей твердыхъ тѣлъ я стараюсь придать имъ сферическую или эллипсоидальную форму, дабы избѣгнуть разбрызгиванія воды калориметра при паденіи въ нее этихъ тѣлъ. Если достигнуть этого нельзя (напр., въ случаѣ очень хрупкихъ тѣлъ), то я устраиваю изъ платиновой сѣтки оболочку, по возможности не имѣющую угловъ, и помѣщаю внутри ея кусочки изслѣдуемаго тѣла. Въ случаѣ опытовъ съ порошкообразными тѣлами ихъ поневолѣ приходится помѣщать въ спеціальныя капсули, по возможности металлическія, и плотно запирать или запаивать въ нихъ, дабы избѣгнуть прикосновенія съ ними воды калориметра, такъ какъ извѣстно, что при этомъ выдѣляется нѣкоторое количество тепла. При опредѣленіяхъ теплоемкости жидкостей я помѣщаю ихъ въ особые сосудики или капсули, стеклянные или металлическіе, смотря по температурѣ, до которой должна быть нагрѣта изслѣдуемая жидкость.

При нагрѣвѣ не выше 130°, сосудики эти могутъ быть изготовлены изъ стекла преимущественно фабрики Шота въ Іенѣ, которые лучше, нежели обыкновенное стекло, выдерживаетъ быстрый переходъ отъ высокихъ температуръ до температуры воды калориметра. По моимъ опытамъ, предѣломъ этого перехода служитъ температура 130°—135°. При переходѣ отъ болѣе высокихъ температуръ стекло большею частью трескается.

Въ большей части опредѣленій, произведенныхъ мною помощью этого метода, пустой стеклянный сосудикъ вѣсилъ около

6 грам. и имѣлъ емкость отъ 7 до 8 куб. сан. Теплоемкость стекла этихъ сосудиковъ была всякій разъ весьма тщательно опредѣляема для разныхъ температуръ. Для избѣжанія всплыванія сосудиковъ въ водѣ калориметра, при изслѣдованіи жидкостей очень легкихъ, я вкладывалъ въ нихъ, до вливанія жидкости и запайки, около 4 грам. платиновой проволоки, конечно, тщательно взвѣшанной, теплоемкость которой при вычисленіи принималась въ расчетъ.

При опытахъ съ жидкостями, нагрѣваемыми выше 130°, я употреблялъ первоначально серебряные сосудики съ узкимъ горлышкомъ, которые запаивалъ маленькими оловянными пробочками.

Въ совершенствѣ подобныхъ запаиваній я убѣждался каждый разъ особыми опытами, для чего взвѣшивалъ запаянный сосудикъ и подвергалъ его специальному нагрѣву въ теченіе 2 часовъ въ банѣ, температура которой была нѣсколько выше температуры кипѣнія изслѣдуемой жидкости. Неизмѣнность вѣса сосудика послѣ такого нагрѣва указывала на совершенство запайки.

При наполнененіи этихъ сосудиковъ жидкостью должны быть тщательно опредѣляемы: вѣсъ серебра, олова и запаянной въ сосудикѣ жидкости. Для этого я взвѣшивалъ серебряный сосудикъ, затѣмъ его же съ изслѣдуемой жидкостью и, наконецъ, все вмѣстѣ послѣ запаиванія оловянной пробочкой. Для избѣжанія потери жидкости испареніемъ сосудикъ при запаиваніи вставлялся въ снѣгъ. Такъ какъ этимъ способомъ изслѣдовались исключительно жидкости, кипящія выше 130°, то при этой предосторожности ощутительнаго испаренія жидкости во время запаиванія быть не могло.

Я также опредѣлилъ предварительно теплоемкость того серебра, изъ котораго были изготовлены сосудики и сдѣлалъ это для различныхъ промежутковъ температуръ. Такъ какъ вѣсъ оловянной пробочки никогда не превышалъ нѣсколькихъ сантиграммовъ на 10, или 12 граммовъ серебра сосудика и разность между теплоемкостью обоихъ металловъ не велика, то я счелъ возможнымъ допустить при вычисленіи, что и пробочки приготовлены изъ серебра.

Въ послѣднее время при опытахъ, производимыхъ при температурахъ еще болѣе высокихъ, а также для изслѣдованія жидкостей, могущихъ дѣйствовать на серебро, я началъ употреб-

лять платиновый сосудикъ нѣсколько особой конструкціи. Послѣдній представляетъ изъ себя цилиндръ съ полушарообразнымъ дномъ и небольшимъ сверху горломъ. Въ горло это впаяна тонкая платиновая же трубочка длиною около 12 сантиметровъ, свернутая въ спираль; это дѣлается для того, чтобы при погруженіи сосудика въ воду калориметра эта спираль также вполнѣ погружалась въ нее и не выдавалась изъ ея уровня. Трубочка дѣлается столь большой длины для того, чтобы уменьшить разогрѣваніе сосудика съ жидкостью при запайкѣ конца этой трубочки *).

Емкость сосудика, употребляемаго мною, равна приблизительно 6 куб. сан.; я ввожу въ него около 4 куб. сант. жидкости, такъ что въ сосудикѣ остается около 2-хъ куб. сант. воздуха, который нагрѣвался вмѣстѣ съ жидкостью и при погруженіи въ калориметръ отдаетъ водѣ его свое тепло. Впрочемъ погрѣшность, отъ этого происходящая, настолько ничтожна, что ею можно всегда принебречь **).

Передъ каждымъ употребленіемъ этого сосуда я промываю его разъ десять абсолютнымъ алкоголемъ. Для этого я нагрѣваю пустой сосудикъ, и погружаю его въ стаканчикъ съ алкоголемъ, который и всасывается въ сосудикъ при его охлажденіи. Затѣмъ, нагрѣвая сосудикъ, я удаляю вошедшій въ него спиртъ, при чемъ струя послѣдняго, выходившая изъ конца платиновой спирали, часто воспламеняется. Послѣ этихъ промывокъ я накаливаю сосудикъ до красна и даю остыть ему въ эксикаторѣ.

Чтобы точно опредѣлить вѣсъ какъ самаго сосудика, такъ и жидкости, въ немъ запаянной, я произвожу слѣдующія операціи: тщательно взвѣсивъ пустой сосудикъ, я нагрѣваю его и погружаю, спиралью внизъ, въ стеклянный стаканчикъ, въ кото-

---

*) Введеніе этой трубочки было предложено А. Н. Щукаревымъ и оказалось очень полезнымъ. Оно дѣлаетъ запайку конца ея золотомъ или другимъ металломъ столь же легкой, какъ и запаиваніе капилляровъ, стеклянныхъ шариковъ, позволяя запаивать совершенно герметрично даже такія легко кипящія жидкости, какъ эѳиръ, амиленъ и пр.

**) Хотя нагрѣваніе сосудика всегда производится до температуры нѣсколько ниже температуры кипѣнія изслѣдуемой жидкости, тѣмъ не менѣе нѣкоторое количество ея испаряется и наполняетъ часть сосудика не занятую жидкостью, т.-е. объемъ менѣе 2 куб. сан. (жидкость при нагрѣвѣ расширяясь частью заполняетъ это пространство); тѣмъ не менѣе количество тепла, происходящее отъ сгущенія этого количества пара, ничтожно въ сравненіи съ тепломъ переданнымъ калориметру при охлажденіи нѣсколькихъ граммовъ жидкости помѣщенныхъ въ сосудикѣ.

ромъ находится предварительно грубо отвѣшанная изслѣдуемая жидкость; при охлажденіи сосудика эта жидкость засасывается въ него, небольшая часть ея, оставшаяся въ платиновой трубочкѣ, удаляется нагрѣваніемъ, и послѣ тщательнаго вытиранія и охлажденія въ эксикаторѣ сосудикъ взвѣшивается; разница между двумя взвѣшиваніями показываетъ искомый вѣсъ жидкости. Послѣ этого я запаиваю конецъ платиновой спирали, вводя въ него маленькій конусъ изъ чистаго золота, который я расплавляю на тонкомъ пламени паяльной горѣлки. Во время этой операціи сосудикъ долженъ быть погруженъ въ чашку, наполненную снѣгомъ или очень холодной водой. Впрочемъ запаиваніе происходитъ такъ быстро, что сосудикъ не успѣваетъ нагрѣваться и никакой потери жидкости при этомъ не бываетъ, въ чемъ я неоднократно убѣждался особыми опытами (см. ниже).

Послѣ запаиванія сосудика я его вновь взвѣшиваю, изъ полученнаго вѣса вычитаю вѣсъ самаго сосудика и жидкости, въ немъ содержащейся (результатъ перваго взвѣшиванія) и нахожу такимъ образомъ вѣсъ малаго количества золота, служившаго для запаиванія: онъ никогда не превышаетъ 2—3 сентиграммовъ.

Упомянутые сейчасъ специальные опыты, которыми я убѣждался, что при запаиваніи въ сосудикѣ жидкостей, кипящихъ ниже 150°, потери вещества не происходитъ, состояли въ слѣдующемъ: послѣ опытовъ я отрѣзывалъ маленькими острыми щипцами запаянный конецъ платиновой трубочки, нагрѣваніемъ удалялъ изъ сосудика жидкость, нѣсколько разъ промывалъ его абсолютнымъ алкоголемъ, высушивалъ, прокаливалъ и вновь взвѣшивалъ вмѣстѣ съ отрѣзаннымъ концомъ трубочки; разница между результатами обоихъ взвѣшиваній (запаяннаго сосудика съ жидкостью и пустого съ отрѣзаннымъ кольцемъ спирали) давала вѣсъ жидкости заключавшейся въ сосудикѣ во время опыта. Вѣсъ этотъ былъ всегда почти тождественненъ съ вѣсомъ ея опредѣленнымъ до запаиванія; разница никогда не превышала нѣсколькихъ децимиллиграммовъ.

Чтобы убѣдиться, что сосудикъ запаянъ вполнѣ герметично, и что, слѣдовательно, во время опыта никакой потери жидкости черезъ испареніе не произошло, я по окончаніи каждаго опыта вновь взвѣшиваю сосудикъ, при чемъ вѣсъ его всегда оказывается почти неизмѣнившимся.

Въ одномъ изъ послѣднихъ изслѣдованій надъ теплоемкостью аналина, предпринятыхъ мною съ цѣлью выясненія разногласія въ цифрахъ для скрытаго тепла испаренія этого тѣла, возникшаго между мною и г. Курбатовымъ, я запаивалъ анилинъ въ платиновый сосудикъ, имѣвшій сквозной центральный каналъ, какъ это видно изъ прилагаемаго рисунка 9. Діаметръ этого канала равенъ 0,7 сант. при наружномъ діаметрѣ капсули около 2 сант. Такимъ образомъ кольцевое пространство, наполнявшееся жидкостью, имѣетъ толщину всего въ 0,5 сант., что, конечно значительно способствуетъ быстротѣ охлажденія такого сосудика въ водѣ калориметра. Для наполненія и запаиванія сосудикъ снабженъ также платиновымъ капилляромъ длиною до 10 сант., свернутымъ, какъ и ранѣе, въ спираль.

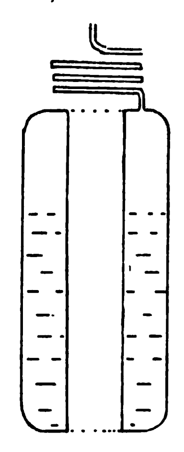


Рис. 9 (нат. вел.).

Надо замѣтить, однако, что числа, полученныя при употребленіи этого сосудика со сквознымъ каналомъ, мало отличались отъ чиселъ, полученныхъ мною ранѣе съ простымъ сосудикомъ. Единственная разница заключалась лишь въ нѣсколько болѣе быстромъ охлажденіи его въ водѣ калориметра. Я полагаю, что такого рода сосудикъ можетъ быть полезенъ при опредѣленіяхъ теплоемкостей очень вязкихъ и дурно проводящихъ тепло жидкостей.

Опредѣленіе теплоемкостей посредствомъ описанныхъ приборовъ производится слѣдующимъ образомъ: въ котелокъ наливается жидкость, пары которой должны нагрѣвать изслѣдуемое тѣло, помѣщенное въ щипцы нагрѣвателя. Жидкость эта должна быть выбрана такимъ образомъ, чтобы нагрѣватель имѣлъ требуемую температуру. При опредѣленіяхъ скрытыхъ теплотъ испаренія жидкостей необходимо, какъ будетъ указано далѣе, знать теплоемкость ихъ въ предѣлахъ отъ температуры близкой къ ихъ температурѣ кипѣнія при атмосферномъ давленіи и комнатной (около 20°). Сообразно съ этимъ и избирается жидкость, наливаемая въ котелокъ нагрѣвателя. Приводимъ списокъ тѣхъ жидкостей, которыми я пользовался при своихъ изслѣдованіяхъ:

Температура нагрѣвателя.	*Жидкость, налитая въ котелокъ.*
около 77	Водный этиловый спиртъ.
"	Смѣсь этиловаго спирта и бензола.
90	Пропиловый спиртъ.
"	Смѣсь этиловаго и пропиловаго спиртовъ.
95	Нечистый пропиловый спиртъ.
97—98	Вода.
около 108	Толуолъ чистый.
112	Смѣсь толуола и ксилола.
около 125	Этиловый эѳиръ угольной кислоты.
" 127	30% толуола, 70% ксилола.
" 130°	20% " 80% ксилола.
136°	Чистый ксилолъ.
140°	Смѣсь ксилола и нечистаго декана.
154°	Нечистый деканъ, или
"	Анизолъ, или кумолъ.
170°	Цимолъ.
180	Смѣсь метилбензоата и кумола.
186	4 части метилбензоата 1 часть кумола.
190	Смѣсь метилбензоата и кумола.
194—195	Смѣсь метилбензоата и ксилола.
197—199	Чистый метилбензоатъ.
200	Ацетофенонъ.
200—230	Смѣси хинолина и кумола.
230	Чистый хинолинъ.
230—260	Смѣси хинолина и бензофенона.

Надобно замѣтить вообще, что температура, до которой доводится нагрѣватель моего прибора, нѣсколько ниже температуры кипѣнія налитой въ котелокъ жидкости, и эта разность тѣмъ болѣе, чѣмъ выше эта температуры. Такъ, напримѣръ, при наливаніи въ котелокъ хинолина, т. кип. котораго=240°, получается въ нагрѣвателѣ не болѣе 225—230°. При температурахъ выше 200° необходимо тщательно укрывать верхнюю часть нагрѣвателя *DD* нѣсколькими слоями асбестовой бумаги и даже завертывать въ эту бумагу гайки, помощью которыхъ привинчена къ нагрѣвателю верхняя крышка *). Разница между температурой кипѣнія жидкости, налитой въ котелокъ, и той температурой, которая достигается въ нагрѣва-

*) Разница между этими температурами, зависитъ, впрочемъ, отъ конструкціи прибора и она тѣмъ менѣе, чѣмъ короче паропроводъ *CC* и чѣмъ ближе располагается нагрѣватель *DD* къ котелку *B*.

тел, объясняется, во-первыхъ, нкоторымъ удаленіемъ нагрвателя отъ котелка и, во-вторыхъ, тмъ, что термометръ нагрвателя помщается не въ самомъ пар, а въ воздушномъ пространств, имъ нагрваемомъ.

Такъ какъ отработавшій паръ возвращается въ котелокъ, и слдовательно никакая часть налитой въ него жидкости не теряется, то получается возможность поддерживать въ нагрвател постоянную температуру произвольно долгое время, не только при кипніи чистыхъ тлъ, но также и смсей ихъ, разумется, при томъ условіи чтобы отъ долгаго кипнія эти жидкости не измнялись. Замтимъ, что работая со смсями, слдуетъ выбирать ихъ такъ, чтобы температуры кипнія ихъ не слишкомъ сильно разнились другъ отъ друга.

Что касается вопроса о продолжительности нагрванія, необходимаго при опредленіяхъ теплоемкостей жидкостей по описанному способу, то я убдился особыми, часто повторенными опытами, что нагрваніе въ теченіе трехъ часовъ, считая отъ начала нагрванія, для этого вполн достаточно. При боле продолжительномъ нагрваніи получаются т же величины опредляемой теплоемкости, какъ и посл трехчасового нагрванія.

Во время періода нагрванія слдуетъ время отъ времени отмчать температуру, показываемую термометромъ нагрвателя. Нагрваніе можно считать только въ томъ случа произведенномъ правильно, т.-е. вполн достаточнымъ, когда изъ указанныхъ 3-хъ часовъ, температура нагрвателя по крайней мр въ теченіе послдняго часа оставалась неизмненной, или измнялась не боле какъ на 0,1° — 0,2°. Если будетъ замчено втеченіе послдняго часа колебаніе температуры нагрвателя, происшедшее отъ какой-либо случайной причины (рзкое движеніе воздуха вблизи прибора и т. п.), то нагрваніе должно быть продолжено по крайней мр еще на 1 часъ, считая отъ момента выравниванія этого колебанія.

По окончаніи періода нагрва приготовляютъ калориметръ,— наливая въ него 150 - 175 граммовъ воды. При этомъ надо замтить, что, для избжанія разбрызгиванія этой воды во время паденія въ нее нагрѣтаго тла, необходимо, чтобы уровень ея отстоялъ отъ верхняго края калориметра не мене какъ на одинъ сантиметръ. Наливъ воду, вставляютъ термометръ, приводятъ въ движеніе мшалку и производятъ одиннадцать отсчитываній, составляющихъ начальный періодъ опыта. Въ тече-

ніе этого времени нѣсколько разъ отмѣчаютъ показанія термометра, вставленнаго въ нагрѣватель. Показанія эти должны быть или тождественны, или очень близки (разнится не болѣе какъ на 0,05°). Тотчасъ послѣ 11-го отсчитыванія придвигаютъ возможно быстро нагрѣватель по рельсамъ къ калориметру, и роняютъ въ него нагрѣтое тѣло. Это придвиганіе, какъ было указано выше, не препятствуетъ водѣ и газу обслуживать холодильникъ и горѣлку подъ котелкомъ. Послѣ этого телѣжку съ нагрѣвателемъ быстро отодвигаютъ въ дальній конецъ рельсовъ, на то мѣсто, гдѣ онъ находился и ранѣе. Горѣлки подъ котелкомъ однако не гасятъ, дабы оставить всѣ окружающія калориметръ условія такими же, какими они были въ начальный періодъ опыта.

Отсчитыванія термометра калориметра по прежнему производятъ черезъ каждыя 30 секундъ. Температура воды калориметра сначала растетъ весьма быстро, затѣмъ ростъ ея замедляется, далѣе начинается неправильное паденіе термометра, т.-е. въ равные промежутки времени она падаетъ на различныя величины, наконецъ, паденіе его становится совершенно равномѣрнымъ, т.-е. пропорціональнымъ времени. Этотъ моментъ берутъ за начало конечнаго періода, въ теченіе котораго производятъ десять отсчитываній. На этомъ опытъ кончается и мы имѣемъ всѣ данныя для вычисленія теплоемкости.

Замѣтимъ, что придвиганіе нагрѣвателя къ калориметру и пребываніе его вблизи этого послѣдняго втеченіе нѣсколькихъ секундъ, необходимыхъ для выбрасыванія нагрѣтаго тѣла, не имѣетъ вліянія на показанія калориметрическаго термометра, какъ я убѣдился въ томъ особыми опытами.

Въ главахъ о калориметрическомъ опытѣ и поправкѣ на радіацію даны уже общія указанія для веденія журнала калориметрическаго опыта и произведенія вычисленій, здѣсь я долженъ прибавить лишь слѣдующее: нагрѣтое тѣло, поступающее въ калориметръ и отдающее свое тепло водѣ его, охлаждается, начиная отъ температуры, показываемой термометромъ нагрѣвателя, не до температуры, которая получается отъ прибавленія поправки на радіацію къ конечной температурѣ главнаго періода, а до дѣйствительно существовавшей максимальной температуры, до которой поднялась жидкость калориметра во время опыта. Кромѣ этого, слѣдуетъ также замѣтить, что при этихъ опредѣ-

леніяхъ необходимо вводитъ поправки: 1) на точки нуля обоихъ термометровъ, т.-е. нагрѣвателя и калориметра; 2) на калибръ ихъ и 3) на выдающійся столбъ термометра нагрѣвателя.

Описанный способъ опредѣленія теплоемкостей можетъ служить также и въ обращенномъ видѣ, т.-е. для опредѣленія теплоемкостей жидкостей при комнатной температурѣ, погруженіемъ въ нихъ нагрѣтаго твердаго тѣла, теплоемкость котораго предварительно опредѣлена.

Для этого рода изслѣдованій начинаютъ съ того, что возможно тщательно опредѣляютъ теплоемкость того твердаго тѣла, которое должно служить при подобныхъ опытахъ. Въ качествѣ такого тѣла избираютъ преимущественно металлы, какъ тѣла наиболѣе быстро отдающія свое тепло жидкости калориметра. Изъ металловъ наиболѣе пригоднымъ оказывается аллюминій, какъ имѣющій значительную теплоемкость (около 0,22). Взятому для опытовъ куску аллюминія придаютъ форму шара или цилиндра съ закругленными концами, нагрѣваютъ его въ описанномъ нагрѣвателѣ въ парахъ воды до температуры около 100°; его роняютъ въ калориметръ, наполненный опредѣленнымъ вѣсомъ изслѣдуемой жидкости, теплоемкость которой вычисляется помощью слѣдующаго уравненія:

$$Px(t_1 - t) + S(t_1 - t) = pc(T - t')$$

гдѣ P—вѣсъ взятой для опыта жидкости, x—ея теплоемкость, S—значеніе въ водѣ всей калориметрической системы, t_1 температура жидкости калориметра въ концѣ главнаго періода, исправленная на радіацію t—начальная температура калориметра, t′—максимальная температура, до которой онъ поднялся, T—температура нагрѣтаго аллюминія, показываемая термометромъ нагрѣвателя, p—вѣсъ аллюминія и c—теплоемкость его.

Надобно замѣтить, что всѣ вѣса при болѣе точныхъ опредѣленіяхъ теплоемкостей слѣдуетъ приводить къ безвоздушному пространству.— Въ случаяхъ опредѣленія теплоемкости жидкостей, могущихъ дѣйствовать на аллюминій, слѣдуетъ замѣнять послѣдній сплошнымъ шарикомъ или цилиндрикомъ изъ стекла, теплоемкость котораго предварительно должна быть тщательно опредѣлена.

Описанные приборы и методы опредѣленія теплоемкостей были выработаны мною сравнительно недавно. При моихъ пер-

воначальныхъ опытахъ я употреблялъ приборъ сходный съ описаннымъ, но предназначавшійся для ледяного калориметра и отличавшійся отъ него значительно большимъ удаленіемъ собственно нагрѣвателя *DD* отъ котелка *A* и слѣдовательно большей длиною паропроводной трубки *CC*, что обусловливалось конструктивными особенностями ледяного калориметра.

Приборъ этотъ давалъ весьма точные результаты при нагрѣвѣ тѣлъ до 150°. Выше онъ не могъ быть нагрѣваемъ вслѣдствіе большой длины паропроводной трубки. Поэтому для нагрѣванія тѣлъ до болѣе высокихъ температуръ я былъ вначалѣ принужденъ прибѣгнуть къ системѣ бани, при чемъ вмѣсто масла употреблялъ весьма концентрированный растворъ хлористаго цинка, представлявшій сравнительно съ масломъ то преимущество, что не давалъ непріятныхъ паровъ.

При этихъ изслѣдованіяхъ, которыя я впослѣдствіи повторилъ съ описаннымъ въ настоящей главѣ приборомъ, мнѣ пришлось убѣдиться въ непригодности системы бани.

Еще ранѣе опредѣляя помощью подвижного нагрѣвателя перваго типа съ длиннымъ паропроводомъ теплоемкости жидкостей, изученныхъ помощью масляной бани моимъ предшественникомъ фонъ-Рейсомъ я замѣтилъ, что числа, полученныя мною, были всегда на 1—1½% болѣе чиселъ, полученныхъ этимъ изслѣдователемъ. Для того чтобы убѣдиться, что эта разница зависѣла отъ метода, а не обусловливалась исключительно разницею изслѣдуемыхъ образчиковъ вещества, я во всѣхъ этихъ случаяхъ повторялъ опредѣленія теплоемкостей съ моимъ образчикомъ вещества, но замѣняя подвижной нагрѣватель указанной выше баней съ хлористымъ цинкомъ, т.-е. пользуясь методомъ почти тождественнымъ съ методомъ фонъ-Рейса. Я получилъ при этомъ числа, почти совпадающія съ его данными, что и привело меня къ убѣжденію въ несовершенствѣ метода бани.

Чтобы, съ другой стороны, провѣрить методъ подвижного нагрѣвателя, я сравнилъ полученные съ его помощью результаты съ данными Реньо и съ числомъ, полученнымъ мною помощью парового калориметра. Такъ, опредѣленная мною помощью подвижного нагрѣвателя теплоемкость амиловаго алкоголя между 130° и 20° была найдена мною равною 0,6955. Для тѣхъ же предѣловъ температуры фонъ-Рейсъ (W. A. 13). получилъ 0,6877. По Реньо, теплоемкость этого вещества между нѣсколько иными предѣлами температуры равна 0,6935, что для

тѣхъ предѣловъ температуры, между которыми производились мои определенія и опредѣленія фонъ-Рейса, должно дать число нѣсколько выше моего, а слѣдовательно еще болѣе удаленное отъ числа фонъ-Рейса.

Въ одномъ случаѣ я имѣлъ возможность произвести контроль метода подвижного нагрѣвателя, повторивъ опредѣленіе теплоемкости помощью парового калориметра. Такъ, теплоемкость ацеталя между 90°—19°, опредѣленная мною посредствомъ подвижного нагрѣвателя, была найдена равной 0,5198. Для того же образчика вещества при употребленіи парового калориметра я получилъ между 100 и 20° теплоемкость равную 0.5208, т.-е. число почти тождественное съ первымъ. Фонъ-Рейсъ помощью масляной бани для тѣхъ же предѣловъ температуры нашелъ ее равной 0,5147, т.-е. на 1% ниже противъ моего числа.

Итакъ, при изслѣдованіи амиловаго алкоголя броженія и ацеталя я имѣлъ возможность провѣрить данныя, мною полученныя, и оба раза они были подтверждены.

Къ тѣмъ же результатамъ привело меня повтореніе опытовъ надъ высоко кипящими жидкостями, изученныхъ первоначально посредствомъ бани съ хлористымъ цинкомъ. Числа, полученныя съ подвижнымъ нагрѣвателемъ (второго образца съ короткимъ паропроводомъ), оказались значительно выше полученныхъ посредствомъ бани.

Эти опыты привели меня къ слѣдующимъ заключеніямъ относительно употребленія бани при изученіи теплоемкостей. При этомъ методѣ первая погрѣшность происходитъ вслѣдствіе охлажденія вещества, нагрѣтаго въ банѣ, при переносѣ его отъ руки до калориметра. При моемъ способѣ нагрѣтое вещество падаетъ въ калориметръ автоматически и время паденія его такъ коротко, что въ теченіе его не можетъ произойти ощутительнаго охлажденія.

Вторая, еще болѣе важная причина неточности опытовъ, производимыхъ помощью бани, заключается въ почти полной невозможности поддерживать въ такой банѣ совершенно постоянную температуру достаточно продолжительное время, необходимое для того, чтобы температура нагрѣваемаго вещества сравнялась съ температурой бани.

Какъ было сказано выше, я поддерживаю въ моемъ нагрѣвателѣ постоянную температуру въ теченіе 3 часовъ. Разницу

между числами, полученными Фонъ-Рейсомъ и мною, я приписываю преимущественно этой послѣдней причинѣ.

Что касается точности результатовъ, получаемыхъ помощью мною прибора и метода, то ее можно признать вполнѣ удовлетворительной, особенно тогда, когда температура нагрѣвателя равна или превышаетъ 100°, т.-е. когда разница между температурой нагрѣвателя и калориметра не менѣе 80°. Впрочемъ мнѣ удавалось получать довольно точные результаты даже при значительно меньшихъ промежуткахъ температуръ.

Такимъ образомъ мой приборъ и методъ являются пригодными какъ для изслѣдованій надъ жидкостями, нагрѣваемыми не свыше 60° (при температурѣ калориметра въ 20°), такъ равно и для тѣхъ случаевъ, когда температура нагрѣвателя равняется, или даже превышаетъ 200°. Я опредѣлилъ, напримѣръ, теплоемкость ацетонитрила между 76,4° и 20,7° и получилъ слѣдующія числа:

(1) 0,5421
(2) 0,5412 } среднее 0,5408.
(3) 0,5399

Опыты разнятся отъ средняго менѣе, чѣмъ на 0,2%.

Съ другой стороны я опредѣлилъ теплоемкость метакресола между 197° и 21° и получилъ:

(1) 0,5538
(2) 0,5541 } среднее 0,5534;
(3) 0,5523

опыты разнятся отъ средняго менѣе, нежели на 0,2%.

Чтобы показать, что способъ промывки и просушки сосудика, содержащаго изслѣдуемое вещество, и запаиванiе конца платиновой трубочки не имѣютъ ощутительнаго влiянiя на полученные результаты, я привожу здѣсь два ряда опытовъ, произведенныхъ съ однимъ и тѣмъ же образчикомъ диметиланилина, запаяннаго въ двухъ различныхъ сосудикахъ, теплоемкость котораго была опредѣлена между 187° и 21°; изъ перваго ряда опытовъ я получилъ:

(1) 0,4803
(2) 0,4790 } среднее 0,4795;
(3) 0,4791

опыты разнятся отъ средняго не болѣе, чѣмъ на 0,17%.

Изъ второго ряда опытовъ мною получено:

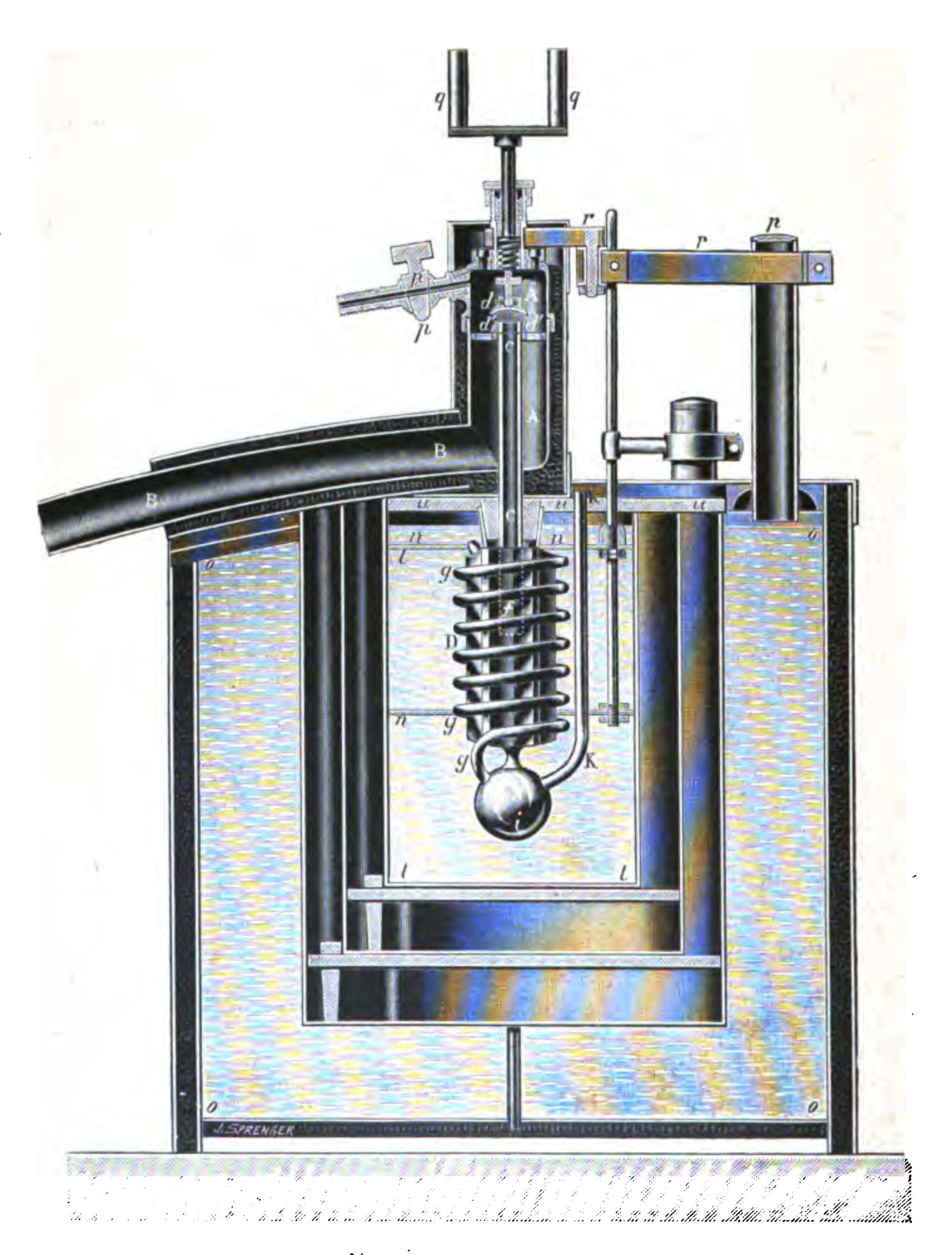
(1) 0,4776 }
(2) 0,4802 } среднее 0,4789;

опыты разнятся отъ средняго менѣе, чѣмъ на 0,27%.

Какъ видно изъ этого сравненія, числа, полученныя при употребленіи двухъ различныхъ сосудиковъ, весьма близки между собою.

В. Ф. Лугининъ.

Таблица V.



$^1/_4$ натуральной величины.

ГЛАВА ДЕВЯТАЯ.

Методы и приборы, служащіе для опредѣленія скрытыхъ теплотъ испаренія жидкостей.

Вырабатывая точный методъ опредѣленія скрытыхъ теплотъ испаренія жидкостей, имѣющихся въ ограниченномъ количествѣ, я руководился правиломъ, указаннымъ Реньо, хотя и не высказаннымъ имъ совершенно опредѣленно, но несомнѣнно вытекающимъ изъ классическихъ опытовъ этого великаго экспериментатора и состоящимъ въ томъ, что въ теченіе опыта ничего не должно быть измѣнено въ тѣхъ условіяхъ, въ которыя поставленъ калориметръ. Въ данномъ случаѣ это означаетъ, что горѣлка, приводящая въ кипѣніе изслѣдуемую жидкость, должна продолжать нагрѣвать ее въ теченіе всѣхъ періодовъ опыта, такъ что количество тепла, которое калориметръ получаетъ черезъ теплоиспусканіе и теплопроводность частей прибора, должно оставаться неизмѣннымъ, ибо только при соблюденіи этого условія возможно съ точностью вычислить его и вычесть изъ полнаго количества тепла, полученнаго калориметромъ во время опыта.

Опыты Реньо удовлетворяли этому условію. Къ сожалѣнію, онъ положительно утверждаетъ, что помощью его прибора и метода точные результаты могутъ быть получены только при употребленіи количествъ жидкости, не меньшихъ одного литра. Очевидно, что получать въ столь большомъ количествѣ органическія жидкости той степеии чистоты, которая при этихъ изслѣдованіяхъ требуется, чрезвычайно затруднительно, и Реньо могъ производить свои опыты лишь надъ небольшимъ числомъ веществъ. Для расширенія же круга своихъ изслѣдованій онъ устроилъ небольшой стеклянный, упрощенный приборчикъ (описанъ въ его „Relations d'expériences“, t. VII, p. 207, Table 2, fig. 12),

позволявшій производить опредѣленія и съ небольшими сравнительно количествами жидкости.

Способъ оперированія съ этимъ маленькимъ приборомъ, напоминающимъ въ общихъ чертахъ приборъ Брикса*) (Brix), совершенно разнился отъ того, котораго Реньо придерживался въ своихъ опытахъ съ большимъ приборомъ. Тѣмъ не менѣе для жидкостей, кипящихъ при низкой температурѣ, маленькій приборъ давалъ почти тѣ же результаты, какъ и большой; такъ, наприм.

	Больш. приб.	Мал. приб.
для CS^2	96,90	96,8
" $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\rangle O$ . .	109,67	109,12

Но уже для этиловаго спирта число, полученное при помощи маленькаго прибора, было значительно болѣе того, которое давалъ большой приборъ (271,49 вмѣсто 265,5). Эта разница происходила отъ того, что при пользованіи малымъ приборомъ нельзя было вычислять съ достаточной точностью то количество тепла, которое передавалось водѣ калориметра черезъ теплоиспусканіе и теплопроводность частей прибора, и происходившая отсюда погрѣшность очевидно была тѣмъ болѣе, чѣмъ выше температура кипѣнія изслѣдуемой жидкости.

Тѣмъ же недостаткомъ страдаютъ приборы Бертело, Шиффа и Каленберга, хотя каждый изъ этихъ изслѣдователей и вводилъ въ методъ опредѣленія скрытой теплоты испаренія нѣкоторыя улучшенія. Такъ, Бертело обратилъ особое вниманіе на сухость пара, проникающаго въ калориметръ, то-есть озаботился о совершенномъ устраненіи изъ него капелекъ жидкости. Но его способъ оперированія не даетъ возможности опредѣлять количество тепла, получаемаго калориметромъ черезъ теплопроводность и теплоиспусканіе частей прибора, нагрѣваемыхъ паромъ. И дѣйствительно, въ его опытахъ въ теченіе перваго періода, предшествующаго тому моменту, когда паръ проникаетъ въ калориметръ, количество это перемѣнно и растетъ по мѣрѣ нагрѣва прибора; въ конечномъ же періодѣ, когда горѣлка потушена, количество это уменьшается—и ни въ томъ, ни въ другомъ случаѣ мы не имѣемъ возможности точно опредѣлить эту

*) Бриксъ былъ первый ученый, производившій точныя опредѣленія скрытаго тепла испаренія.

измѣняющуюся величину. Тѣмъ не менѣе для жидкостей, температура кипѣнія которыхъ не очень высока, и даже для воды (100°), можно помощью прибора Бертело получить довольно точные результаты.

Приборъ, употреблявшійся Шиффомъ (An. der Ch. u. Phar. **234** s. 338) при его изслѣдованіяхъ скрытой теплоты испаренія жидкостей гомологическихъ рядовъ, основанъ на тѣхъ же началахъ, какъ и приборъ Бертело. Разница лишь въ положеніи реторты, въ которой происходитъ кипѣніе жидкости, а также и горѣлки. Шиффъ помѣщаетъ ихъ не непосредственно надъ калориметромъ, какъ Бертело, а въ сторонѣ отъ него, что имѣетъ цѣлью уменьшить вліяніе этихъ частей прибора на температуру воды калориметра.

Приборъ Каленберга имѣетъ тѣ же достоинства и недостатки, какъ и приборы Бертело и Шиффа, но отличается отъ нихъ тѣмъ, что нагрѣвъ жидкости производится не помощью горѣлки, а дѣйствіемъ гальваническаго тока, чѣмъ обусловливается большая равномѣрность этого нагрѣва. Это улучшеніе я считаю несомнѣнно полезнымъ и при случаѣ охотно примѣнилъ бы его и къ своему прибору, при чемъ существенныя особенности послѣдняго должны оставаться неизмѣнными.

Приборъ, который былъ выработанъ мною, основанъ на тѣхъ же началахъ, какъ и большой приборъ Реньо. Я постарался лишь придать ему возможно меньшіе размѣры и приспособить къ опытамъ съ малыми количествами жидкости, 80—100 граммовъ. Главная же цѣль, которой я старался достигнуть, состояла въ томъ, чтобы имѣть возможность точно вычислять количество тепла, передаваемаго калориметрической жидкости во время опыта черезъ теплоиспусканіе и топлопроводность частей прибора. Для этой цѣли приборъ былъ устроенъ такимъ образомъ, чтобы въ теченіе всего опыта ничего въ системѣ не измѣнялось. Я также озаботился о томъ, чтобы въ моемъ приборѣ паръ, проникающій въ холодильникъ и охлаждающійся въ немъ, былъ свободенъ отъ капельно-жидкихъ частей, то-есть чтобы онъ былъ совершенно сухъ и притомъ не перегрѣтъ.

Перехожу къ подробному описанію моего прибора (см. таб. V и VI).

Парообразователемъ для изслѣдуемой жидкости служитъ или металлическій сосудъ *a* (таб. VI), или стеклянная реторточка (на

рисункахъ не представлена). Въ первомъ случаѣ горло металлическаго сосуда запирается пробкой, черезъ которую проходитъ стеклянный тубулусъ *b*, соединенный съ металлической трубкой *B* также посредствомъ пробки. При употребленіи стеклянной реторточки горло ея непосредственно соединяется помощью пробки съ той же трубкой *B*. Оно сильно урѣзано и діаметръ его мало разнится отъ діаметра трубки *B*. Это дѣлается для того, что бы паръ, сгущающійся въ трубкѣ *B* при первомъ проникновеніи въ нее, могъ свободно, въ видѣ жидкости, стекать обратно въ реторточку.

Металлическимъ сосудомъ я пользовался лишь при опытахъ съ веществами низко-кипящими, напримѣръ, при изслѣдованіи низшихъ гомологовъ жирныхъ алкоголей и ацетоновъ. Для тѣлъ, кипящихъ выше 100°, я всегда употребляю стеклянную реторточку (изъ шоттовскаго стекла).

Изъ парообразователя паръ проходитъ въ парораспредѣлитель *A* трубкой *B*, которая слегка наклонена въ сторону реторточки.

Парораспредѣлитель *A* установленъ вертикально надъ калориметромъ, напоминая внѣшнимъ образомъ установку, принятую Шиффомъ и сдѣланъ изъ латуни. Только при изслѣдованіи веществъ, разлагающихся отъ соприкосновенія съ латунью, я по необходимости пользовался приборомъ, сдѣланнымъ изъ платины.

Для предупрежденія отъ охлажденія парораспредѣлитель и паропроводъ обложены войлокомъ, или асбестовымъ картономъ толщиною въ 5 миллиметровъ и покрыты снаружи латунной оболочкой. Горло реторты, служащей парообразователемъ, обвернуто для той же цѣли нѣсколькими слоями асбестовой бумаги, которая удерживается на мѣстѣ проволокой, обмотанной шелкомъ.

Парораспредѣлитель *A* состоитъ изъ цилиндрическаго сосуда, по оси котораго проходитъ трубка *C*, доходящая до $^2/_3$ его высоты, съ обоихъ концовъ открытая и въ верхней части своей имѣющая видъ усѣченнаго конуса съ острыми краями. Она удерживается въ своемъ положеніи металлической крестовиной *d' d'*, концы которой припаяны къ стѣнкѣ парораспредѣлителя. Трубка *C* впаяна въ дно парораспредѣлителя и своимъ продолженіемъ входитъ въ холодильникъ *D*, проникая въ него черезъ пробку, запирающую его горло. Надъ верхней частью трубки *c* находится запоръ *d*, укрѣпленный на нижнемъ концѣ вертикальнаго стержня, расположеннаго также по оси паро-

распредѣлителя. Запоръ этотъ прижимается къ краямъ конуса трубки *C* посредствомъ винта, проходящаго черезъ верхнюю часть парораспредѣлителя. Маленькая коробка съ паклей, утвержденная надъ винтомъ, препятствуетъ выходу пара черезъ его нарѣзки. Для подъема и опусканія винта и, слѣдовательно, для отпиранія и запиранія канала *C* служатъ двѣ обложенныя деревомъ ручки *q q*, которыми оканчивается центральный стержень. Запоръ укрѣпленъ въ нижнемъ концѣ стержня такимъ образомъ, что онъ можетъ слегка наклоняться во всѣ стороны, что способствуетъ болѣе совершенному прижиманію его къ трубкѣ *C*; онъ можетъ также легко быть удаляемъ и замѣняемъ новымъ. Нижняя плоскость запора нѣсколько вогнута, и напоминаетъ своей формой опрокинутое блюдце; діаметръ его превышаетъ верхній діаметръ конуса трубки *C*, такъ что края его, покрывая края послѣдняго, выступаютъ за нихъ миллиметра на два. При меньшемъ діаметрѣ запора, или при иной его формѣ, какъ показываетъ опытъ, осѣвшія на немъ жидкія капельки падаютъ иногда въ холодильникъ въ то время, когда запоръ приподнятъ, а это, разумѣется, является источникомъ погрѣшности, такъ какъ одно изъ главныхъ условій точности опыта состоитъ именно въ томъ, чтобы въ холодильникъ проникалъ лишь сухой паръ. Съ этой же цѣлью трубка *C*, приводящая паръ въ холодильникъ, сама со всѣхъ сторонъ окружена паромъ.

Надобно замѣтить, что изъ всѣхъ способовъ запиранія трубки *C* вполнѣ достигающимъ своей цѣли оказался лишь тотъ, при которомъ острые края конуса трубки *C* туго прижимаются къ нижней поверхности запора, или даже слегка врѣзываются въ нее. Съ этою цѣлью запоръ всегда изготовлялся изъ металла болѣе мягкаго, нежели конусъ; такъ, при латунныхъ приборѣ и конусѣ, которымъ оканчивается трубка *C*, запоръ изготовляется изъ болѣе мягкой красной мѣди; въ платиновомъ приборѣ острый конусъ изготовляется изъ болѣе твердой иридіевой платины, а запоръ — изъ болѣе мягкой чистой платины, или изъ чистаго золота.

Описанный способъ запиранія, какъ оказалось, одинаково хорошо служитъ какъ при опредѣленіяхъ, производимыхъ при 80°, такъ и при опредѣленіи скрытаго тепла испаренія тѣлъ, кипящихъ при 200° и выше. Другіе способы запиранія, которые мнѣ пришлось испытать, не дали удовлетворительныхъ результатовъ. Такъ, напримѣръ, я пробовалъ установить въ центральномъ каналѣ кранъ, кото-

рый поворачивался дѣйствіемъ рукоятки, расположенной снаружи прибора. Но, опыты показали, что какъ бы тщательно кранъ этотъ притертъ ни былъ, достигнуть посредствомъ него полнаго запиранія канала при столь различныхъ температурахъ невозможно: герметически запертый при одной температурѣ, онъ перестаетъ запирать при другой. Довольно удовлетворительный запоръ получилъ я помощью такого крана для алкоголей, кипящихъ ниже 100°, смазывая его мастикой изъ сплавленнаго каучука, мало растворимаго въ этихъ веществахъ. Но эта мастика оказалась непригодной для алкоголей съ высшей точкой кипѣнія, напримѣръ для амиловаго. Я пробовалъ также употреблять коническій запоръ, притертый къ конусу трубки *C*, при чемъ поверхность ихъ соприкосновенія представляла около двухъ миллиметровъ высоты. Но и этотъ способъ оказался неудовлетворительнымъ. Эти отрицательные результаты привели меня къ убѣжденію, что единственнымъ вполнѣ надежнымъ способомъ запиранія для даннаго случая является тотъ, который происходитъ по одной линіи, съ легкимъ врѣзываніемъ острыхъ краевъ конуса въ запирающую часть.

Я остановился такъ подробно на этой части моего прибора потому, что она имѣетъ огромное значеніе для точности опытовъ.

Чтобы убѣдиться, что устроенный запоръ дѣйствительно герметиченъ, я обыкновенно произвожу въ началѣ каждаго ряда опытовъ слѣдующую пробу: тщательно высушенный и вытертый холодильникъ *D* взвѣшивается на точныхъ вѣсахъ, горло его запирается пробкой, черезъ послѣднюю вставляется центральная трубка парораспредѣлителя и холодильникъ опускается въ калориметръ, въ который налита вода. Опусканіемъ винта запоръ прижимается къ конусу трубки *C*, и реторточка съ налитой въ нее жидкостью соединяется съ парораспредѣлителемъ,— словомъ, все устанавливается точно такъ же, какъ при производствѣ настоящаго опыта. Жидкость въ парообразователѣ приводится въ кипѣніе и въ теченіе 20—30 минутъ пропускается черезъ парораспредѣлитель паръ, который выходитъ черезъ боковой кранъ *pp* и конденсируется внѣ прибора. По истеченіи этого времени пропусканіе пара прекращаютъ, приборъ разбираютъ, холодильникъ тщательно вытираютъ и вторично взвѣшиваютъ. Отсутствіе прибавленія въ вѣсѣ служитъ доказательствомъ, что въ холодильникъ не проникъ паръ и что, слѣдовательно, запоръ былъ совершенно герметиченъ.

Когда трубка *c* заперта запоромъ *d*, то паръ, входящій въ парораспредѣлитель, удаляется изъ него чрезъ боковую трубку съ краномъ *pp*. Нѣтъ надобности особенно заботиться о томъ, чтобы этотъ кранъ держалъ паръ совершенно герметично. Выходящій черезъ этотъ кранъ паръ конденсируется помощью вертикальнаго стекляннаго холодильника *EE*, находящагося сбоку внѣшней оболочки прибора, и собирается въ колбѣ *F*, сообщающейся съ атмосферой посредствомъ бокового тубулуса, соединеннаго съ трубкой формы U, наполненной хлористымъ кальціемъ (см. таб. VI). Послѣднее имѣетъ цѣлью воспрепятствовать доступу сырого воздуха къ жидкости, собранной въ колбочкѣ и предназначенной служить для слѣдующихъ опытовъ.

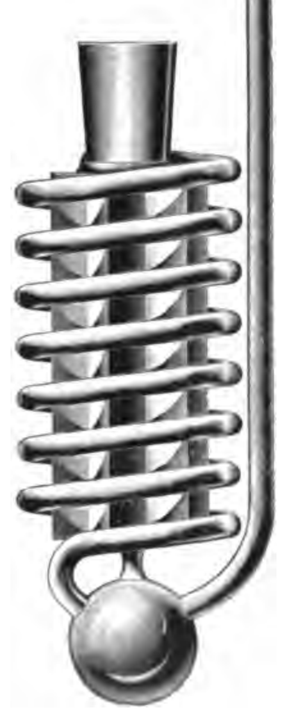


Рис. 10.

Холодильникъ, въ которомъ паръ сгущается въ калориметрѣ во время опытовъ, состоитъ изъ центральной части, сѣченіе которой имѣетъ видъ шестиугольной звѣзды. Я придалъ ей эту форму для увеличенія поверхности соприкосновенія ея съ водою калориметра, что, очевидно, способствуетъ быстротѣ конденсаціи проникающаго въ холодильникъ пара и болѣе скорому уравниванію температуры образованной такимъ образомъ жидкости съ температурой воды калориметра.

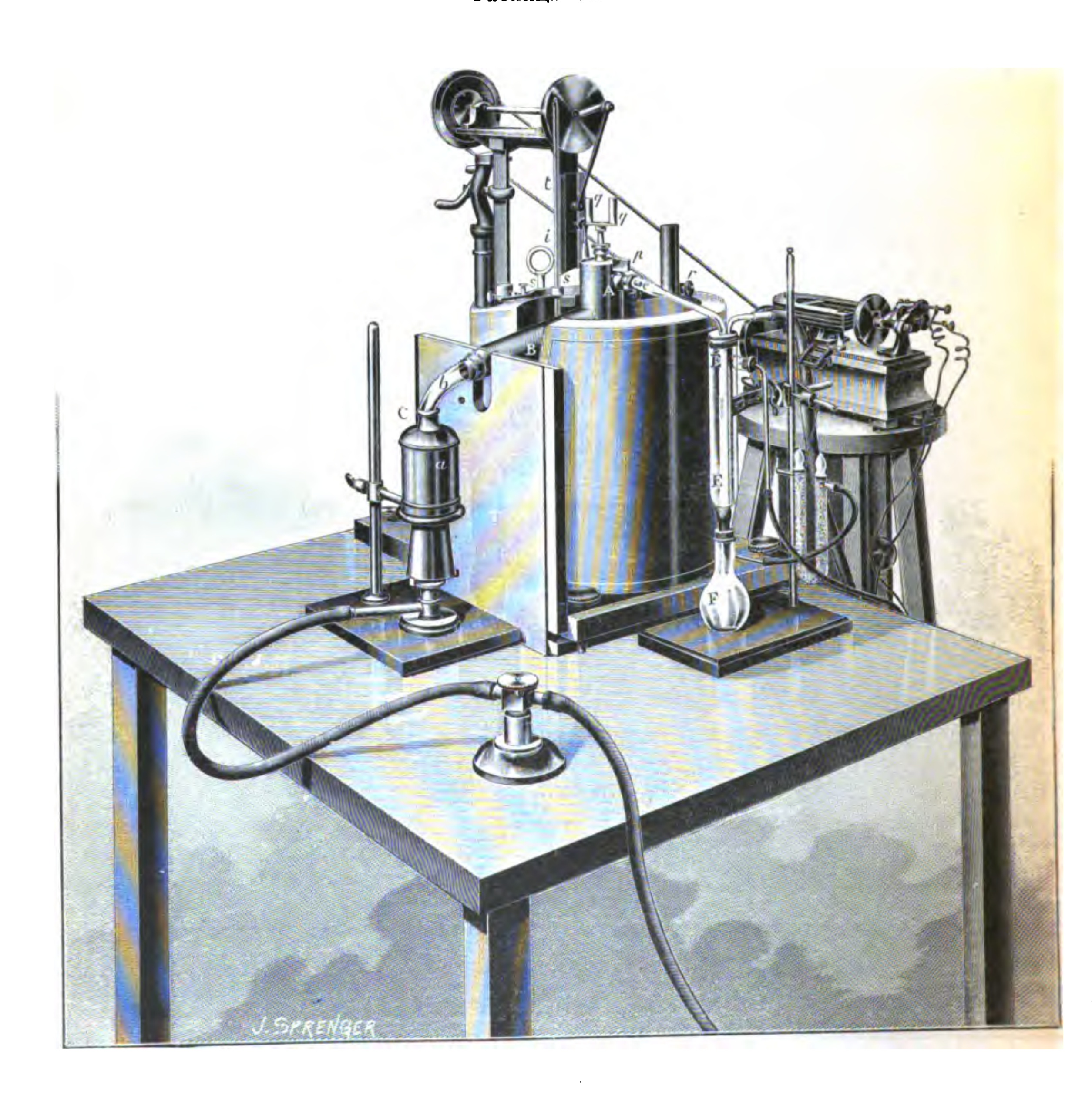
Для опытовъ надъ кислотами, дѣйствующими на латунь, и надъ высоко кипящими жидкостями, пары которыхъ разлагаются въ соприкосновеніи съ латунью, напр., анилина, я употреблялъ въ видѣ холодильника слегка измѣненный приборъ Бертело, названный имъ термохимической лабораторіей (см. выше стр. 66). Эта замѣна была вызвана исключительно тѣмъ обстоятельствомъ, что приборъ моего типа имѣлся у меня лишь латунный и серебряный. Къ тому же отдѣльные контрольные опыты убѣдили меня въ томъ, что при употребленіи этого платиноваго холодильника результаты получаются совершенно тѣ же, какъ и при употребленіи холодильника моего типа. Разумѣется, для этихъ контрольныхъ опытовъ употреблялись вещества, не разлагавшіяся отъ соприкосновенія съ ла-

тунью. Къ этой же термохимической лабораторіи, въ виду достаточной точности получаемыхъ при ея помощи результатовъ, я часто прибѣгалъ и въ другихъ случаяхъ.

Снизу къ звѣздообразной части холодильника прикрѣпленъ, но не сообщается съ нею непосредственно, запасный шаръ. Этотъ шаръ сообщается съ главной частью холодильника помощью змѣевика, дѣлающаго 7 оборотовъ вокругъ корпуса холодильника, впаяннаго въ верхнюю часть его и загнутаго внутри центральной камеры на 1 сантим. Особой выводной трубкой *KK* (табл. V) онъ сообщается съ наружнымъ воздухомъ. Конецъ этой трубки выступаетъ не болѣе, какъ на 1 сантиметръ выше уровня воды въ калориметрѣ и помощью каучука сообщается съ хлоркальціевой трубкой. Благодаря послѣдней содержимое холодильника предохраняется отъ дѣйствія атмосферной влаги. Горло холодильника запирается пробкой, черезъ которую въ него проходитъ центральная трубка *C* парораспредѣлителя, доходящая приблизительно до одной трети длины центральной части холодильника. Для запиранія холодильника я употребляю обыкновенно простую деревянную пробку. Какъ показали мнѣ непосредственныя наблюденія при употребленіи такой пробки, передача тепла воды калориметра черезъ теплопроводность значительно менѣе, чѣмъ при употребленіи каучуковой пробки. При выходѣ изъ парораспредѣлителя трубка *C* защищается на нѣкоторой своей части толстымъ слоемъ войлока, облегающаго нижнюю часть парораспредѣлителя; далѣе ее защищаетъ толща пробки, запирающей горло холодильника. Все разстояніе между нижней частью парораспредѣлителя и уровнемъ воды въ калориметрѣ не превышаетъ 2 сант., а такъ какъ, какъ сейчасъ сказано, на этомъ маленькомъ протяженіи паръ предохраненъ отъ охлажденія, то на этомъ пути не можетъ произойти замѣтнаго сгущенія его въ капельно-жидкое состояніе и онъ проникаетъ въ холодильникъ вполнѣ сухимъ. Согласіе приведенныхъ ниже опредѣленій скрытаго тепла испаренія воды съ данными Реньо подтверждаетъ эти заключенія.

Чтобы убѣдиться въ томъ, что вся изслѣдуемая жидкость конденсируется въ холодильникѣ и что никакая часть ея не теряется черезъ трубку *KK*, что можно предполагать при работахъ съ жидкостями, точка кипѣнія которыхъ лежитъ низко, я соединяю верхній конецъ трубки *KK* холодильника съ трубкой формы U,

Таблица VI.



наполненной веществомъ, поглощающимъ пары изслѣдуемой жидкости (чаще всего пемзой, смоченной сѣрной кисл.). Взвѣшивая эту трубку U до и послѣ опыта, я опредѣляю количество пара, не охладившагося въ холодильникѣ. Опыты показали, что при изслѣдованіяхъ этильнаго и пропильнаго алкоголей остаются не сгущенными въ холодильникѣ едва два миллиграмма паровъ этихъ тѣлъ, въ то время какъ въ самомъ холодильникѣ конденсируется 40—45 граммовъ спирта. Для метиловаго спирта количество это нѣсколько болѣе и достигаетъ 7 милигр. на 20 грам. конденсированнаго спирта. Для алкоголей, температура кипѣнія которыхъ выше 100°, увеличеніе вѣса трубки U еще менѣе. Это убѣждаетъ насъ въ томъ, что паръ достаточно полно конденсируется въ холодильникѣ *D*.

Общее расположеніе прибора представлено на таб. VI. Какъ видно, я принялъ систему предохранительныхъ оболочекъ Бертело, сдѣлавъ въ нихъ нѣсколько измѣмѣненій сообразно съ характеромъ опытовъ.

Калориметръ изъ тонкой золоченой латуни, сильно полированной снаружи, содержитъ около двухъ литровъ воды, которую перемѣшиваетъ двойная вертикальная мѣшалка, приводимая въ движеніе маленькимъ электромагнитнымъ двигателемъ. Калориметръ устанавливается въ мѣдномъ цилиндрѣ, выложенномъ по внутренней поверхности такъ-называемымъ appliqué, и изолированъ отъ него эбонитовымъ треугольникомъ. Этотъ мѣдный цилиндръ устанавливается тоже на эбонитовомъ треугольникѣ внутри гнѣзда предохранительной оболочки. Оболочка эта описана выше на стр. 29 и содержитъ до 20 литровъ воды; снаружи она окружена войлокомъ, а поверхъ его—тонкимъ листомъ никелированной латуни.

На кольцеобразной крышкѣ, закрывающей сверху эту оболочку, укрѣплены колонки, изъ которыхъ на одной помощью держалки *r* (таб. V) укрѣпленъ въ центральномъ положеніи парораспредѣлитель, а вторая служитъ опорой для держалки (таб. V), укрѣпляющей термометръ въ калориметрѣ.

Я устроилъ въ наружной оболочкѣ вырѣзъ для помѣщенія паропроводной трубки, которая въ этомъ мѣстѣ, кромѣ войлока обмотана еще асбестовымъ картономъ.

Для предохраненія воды, налитой во внѣшнюю оболочку, отъ полученія тепла какъ отъ горѣлки, такъ и отъ парообразователя я устанавливаю между ними деревянный экранъ *T*, обложенный

со стороны парообразователя листомъ цинка. Въ верхней части этого экрана устроенъ вырѣзъ, черезъ который проходитъ трубка *B*, проводящая паръ въ парораспредѣлитель.

Для ослабленія дѣйствія на воду калориметра тепла, испускаемаго парораспредѣлителемъ и паропроводомъ, я счелъ полезнымъ закрывать гнѣздо предохранительной оболочки двумя деревянными дощечками *u u* (таб.V), плотно пригнанными другъ къ другу и склеенными изъ нѣсколькихъ фанерокъ съ той цѣлью, чтобы онѣ не коробились отъ жара. Каждая изъ этихъ дощечекъ представляетъ половину круга въ центрѣ котораго сдѣлано отверстіе для прохода пробки, запирающей холодильникъ. Кромѣ этого центральнаго отверстія, въ дощечкахъ сдѣланы еще три меньшихъ: одно для стержня мѣшалки, другое для термометра и третье для выходной трубки холодильника, а также неглубокій желобъ для помѣщенія въ него паропривода *B*. Дощечки эти лежатъ на краяхъ калориметра и мѣднаго цилиндра изъ appliqué, расположенныхъ на одной и той же высотѣ.

Опредѣленія скрытой теплоты испаренія помощью описаннаго прибора производятся слѣдующимъ образомъ:

Калориметръ устанавливаютъ на своемъ мѣстѣ, вливаютъ въ него приблизительно два литра воды и тщательно опредѣляютъ ея вѣсъ; температура этой воды обыкновенно близка къ комнатной. Холодильникъ тщательно промываютъ алкоголемъ и эѳиромъ, просушиваютъ и взвѣшиваютъ, при чемъ горло холодильника запираютъ специальной каучуковой пробкой, а конецъ трубки *KK* маленькой каучуковой трубкой, со вставленной стеклянной палочкой. Взвѣшиванія холодильника до и послѣ опыта должны быть произведены на достаточно чувствительныхъ вѣсахъ съ точностью до 0,01 грамма.

Затѣмъ соединяютъ парораспредѣлитель съ холодильникомъ, послѣдній вставляютъ въ калориметръ и соединяютъ паропроводъ съ парообразователемъ, то-есть съ металлической колбочкой, или со стеклянной ретортой. Наконецъ, наливаютъ въ калориметръ воду и вставляютъ термометръ.

Для послѣдней цѣли я употребляю термометръ, построенный Боденомъ въ Парижѣ по моему указанію. Онъ отличается отъ обыкновеннаго тѣмъ, что резервуаръ его имѣетъ нѣсколько большій объемъ и содержитъ приблизительно 30 граммовъ ртути, что позволяетъ дать градусу его шкалы

длину, почти равную 45 миллиметрамъ. Градусъ этого термометра раздѣленъ на 50 частей, изъ которыхъ каждая имѣетъ, слѣдовательно, длину лишь немного меньшую одного миллиметра. Черточки, обозначавшія эти дѣленія, сдѣланы съ необыкновенной тонкостью, имѣютъ очень малую толщину и потому лишь весьма мало вліяютъ на отсчитыванія показаній этого термометра.

Несмотря на довольно большое количество ртути, помѣщенное въ резервуарѣ этого термометра, ходъ его совершенно совпадаетъ съ ходомъ нормальнаго термометра, вывѣреннаго въ международномъ бюро мѣръ и вѣсовъ въ Севрѣ.

Остчитыванія показаній я, какъ и всегда, произвожу помощью зрительной трубы, двигающейся по вертикальному стержню, инструмента, нѣсколько похожаго на упрощенный катетометръ.

Вещества, которыя я употреблялъ для моихъ опытовъ, были всегда весьма тщательно очищаемы посредствомъ частыхъ дробныхъ перегонокъ. Количество вещества для одного опыта колебалось между 80 и 150 граммами. Перегонка производилась въ предѣлахъ температуры, не превышавшихъ 0,30 при повторенныхъ перегонкахъ безъ измѣненія количества жидкости, переходящей при перегонкѣ. При послѣднихъ перегонкахъ я пользовался короткими термометрами, вполнѣ погруженными въ пары изслѣдуемаго вещества. Термометры эти были тщательно вывѣрены, черезъ каждые 5 градусовъ, въ Берлинской Reichsanstalt.

Чистота употреблявшихся мною веществъ контролировалась органическими анализами, при чемъ разница противъ теоріи никогда не превышала 0,2% для углерода и 0,15% для водорода. Послѣдняго получалось всегда нѣсколько болѣе теоретическаго количества.

Считаю не безполезнымъ также дать здѣсь нѣсколько указаній относительно сохраненія веществъ, служащихъ для опытовъ, и особенно приготовленія и обращенія съ веществами сильно гигроскопичными.

Я сохраняю эти вещества въ склянкахъ съ притертыми пробками, въ соприкосновеніи съ осушающими веществами, какъ-то: съ ѣдкой известью, съ плавленнымъ углекислымъ каліемъ, съ плавленнымъ сѣрнокислымъ натромъ и такъ далѣе, смотря по свойству сохраняемаго вещества. Для большей пре-

досторожности склянка, содержащая жидкость, помѣщается обыкновенно подъ стеклянным колоколомъ близъ сосуда, наполненнаго сѣрной кислотой, а для устраненія дѣйствія солнечныхъ лучей колоколъ прикрывается какой-нибудь непрозрачной матеріей.

Въ тѣхъ случаяхъ, когда мнѣ приходилось опредѣлять скрытыя теплоты испаренія крайне гигроскопическихъ веществъ, какъ, напримѣръ, этиловаго и метиловаго спиртовъ, я прибѣгалъ къ

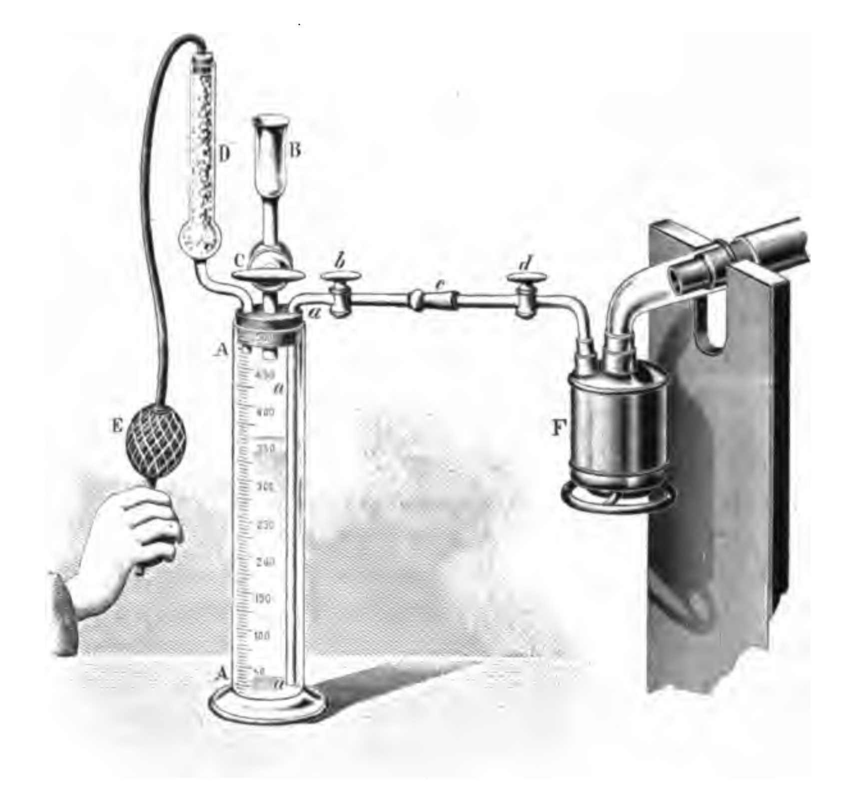


Рис. 11.

прибору, представленному на рисункѣ 11. Такъ называемый безводный алкоголь фабрики Кальбаума въ Берлинѣ подерживался въ состояніи непрерывнаго кипѣнія въ теченіе 140 часовъ надъ безводной ѣдкой известью. Длинная труба холодильника той колбы, въ которой нагрѣвался этотъ алкоголь, кончалась загнутой частью, входившей въ особую колбочку, которая въ свою очередь была снабжена трубкою съ хлористымъ кальціемъ; благодаря этому вся система предохранялась отъ сырого воздуха.

Послѣ такого продолжительнаго кипяченія загнутая часть трубки удалялась изъ колбочки и быстро вставлялась въ пробку, запиравшую расширеніе *B* прибора, который предназначался для собранія безводнаго алкоголя. Одновременно открывался большой кранъ *C* (см. рис. 11) и алкоголь перегонялся въ градуированный цилиндръ *A*.

Верхняя часть этого цилиндра запиралась широкою пробкой, черезъ которую проходили три стеклянныя трубки: 1) центральная трубка съ расширеніемъ *B* и большимъ краномъ, черезъ которые перегоняемая жидкость проникала въ цилиндръ *A*; 2) боковая трубка *D*, наполненная хлористымъ кальціемъ и соединенная съ каучуковымъ шаромъ; помощью послѣдняго можно было производить давленіе на жидкость, наполнявшую градуированный цилиндръ; конецъ этой трубки лишь немногимъ выходилъ изъ пробки, запиравшей цилиндръ *A*; 3) наконецъ, третья трубка, доходила до дна градуированнаго цилиндра; она была загнута выше пробки подъ прямымъ угломъ и снабжена краномъ *b*; она оканчивалась въ своей горизонтальной части конусомъ *c*, въ который могла входить притертая къ нему часть.

Первыя части алкоголя, собранныя такимъ образомъ въ градуированный цилиндръ, могутъ еще содержать небольшое количество влаги, абсорбированной въ тотъ моментъ, когда конецъ отводной трубки холодильника вводился въ пробку, запирающую расширеніе *B*. Эту часть алкоголя я отбрасывалъ, сдавливая каучуковый шаръ трубки *D* и заставляя алкоголь выйти изъ цилиндра сквозь кранъ *b*, на мгновеніе отворявшійся и немедленно затѣмъ затворявшійся. Эту операцію я повторялъ два или три раза и затѣмъ собиралъ въ цилиндрѣ *A* алкоголь, отгонявшійся изъ колбы съ ѣдкой известью въ количествѣ, достаточномъ для двухъ или трехъ опытовъ. Такого рода алкоголь я могъ уже считать совершенно безводнымъ. Послѣ этого я прекращалъ перегонку, закрывалъ кранъ *C*, и удалялъ изъ расширенія *B* перегоночную трубку.

Приступая къ опредѣленіямъ скрытаго тепла испаренія этого спирта я начиналъ съ того, что пропускалъ черезъ весь приборъ, окончательно собранный для опредѣленія скрытой теплоты испаренія, струю воздуха, осушавшуюся въ рядѣ трубокъ, наполненныхъ различными гигроскопическими веществами: этотъ воздухъ пройдя черезъ кранъ *d*, проникалъ въ коте-

локъ *F* и далѣе, черезъ широкій стеклянный тубулусъ, въ паропроводъ, а черезъ него въ парораспредѣлитель *A*, боковой кранъ *p* котораго былъ въ это время запертъ, а центральный запоръ открытъ; черезъ центральную трубку парораспредѣлителя сухой воздухъ спускался въ холодильникъ и выходилъ изъ него черезъ выходную трубку *K, K,* также соединенную съ трубкою, пополненную хлористымъ кальціемъ. Послѣ того какъ сухой воздухъ былъ такимъ образомъ пропущенъ черезъ весь приборъ въ теченіе часа, я запиралъ запоръ парораспредѣлителя, а также кранъ *d* трубки котелка *F*. Придвигая затѣмъ цилиндръ *A A*, я соединялъ притертыя другъ къ другу части *c* обѣихъ трубокъ, какъ показано на рис. 11, и открывъ краны *d* и *b*, надавливалъ на каучуковый шаръ, и переводилъ такимъ образомъ опредѣленный объемъ спирта въ котелокъ *F*. Вслѣдъ затѣмъ краны *d* и *b* запирались, притертыя части двухъ трубокъ разнимались и градуированный цилиндръ *A*, содержавшій еще запасъ спирта для слѣдующихъ опытовъ, ставился для большей безопасности подъ стеклянный колоколъ, рядомъ съ какимъ-нибудь осушающимъ веществомъ и сохранялся, такимъ образомъ, въ совершенно сухомъ пространствѣ для новыхъ опытовъ.

Къ описанному здѣсь методу я прибѣгалъ при опредѣленіи скрытой теплоты испаренія метиловаго, этиловаго и нормальнаго пропиловаго спирта, а также бензола—и полагаю, что онъ можетъ быть примѣненъ съ пользой и при другихъ физико-химическихъ изысканіяхъ веществъ очень гигроскопичныхъ.

При опытахъ съ веществами мало гигроскопичными изслѣдуемая жидкость прямо наливается въ металлическій котелокъ, или стеклянную реторту черезъ горло ея, наполняя приблизительно около двухъ третей объема этихъ сосудовъ.

По окончаніи описанныхъ предварительныхъ операцій зажигается горѣлка стоящая подъ парообразователемъ; пламя этой горѣлки можетъ быть увеличено или уменьшено помощью регулятора (см. таб. VI). Во время этого (перваго) періода опыта запоръ *d* (таб. V) прижатъ къ острому краю трубки *C* парораспредѣлителя, и паръ, наполняя его, выходитъ черезъ боковой кранъ *p* къ внѣшнему холодильнику. Въ теченіе нѣсколькихъ минутъ, предшествующихъ собственно опыту, паръ нагрѣваетъ парораспредѣлитель и доводитъ его до температуры, равной своей собственной. Въ это время вода, наполняющая калориметръ, равномѣрно перемѣшивается мѣшалкой. Замѣчу, что дви-

гатель, приводящій въ движеніе мѣшалку, лучше устанавливать на особомъ столикѣ, такъ какъ при помѣщеніи его на одномъ столѣ съ приборомъ, производимое двигателемъ довольно сильное дрожаніе стола мѣшаетъ правильности отсчитываній термометра. При этихъ опытахъ я пользуюсь вертикальной мѣшалкой, а не гелисоидальной, лишь вслѣдствіе трудности расположить послѣднюю въ калориметрѣ, хотя несомнѣнно предпочитаю ее первой. Впрочемъ эта трудность не является вполнѣ непреодолимой.

Съ того момента, когда изъ конца отводной трубки *p* парораспредѣлителя начинаетъ выходить паръ, можно считать, что температура пара и парораспредѣлителя уравнялись. Для большей предосторожности выжидаютъ еще въ теченіе пяти минутъ и затѣмъ уже приступаютъ собственно къ опыту, производя черезъ каждыя полминуты отсчитыванія термометра, образующія начальный періодъ опыта. При этомъ, вмѣсто паденія, обыкновенно наблюдаемаго въ начальномъ періодѣ калориметрическаго опыта, здѣсь наблюдается ростъ термометра, происходящій отъ теплоиспусканія и теплопроводности нагрѣтыхъ частей прибора: парораспредѣлителя, пароприводной трубки *B* и трубки *C*. Впрочемъ это имѣетъ мѣсто только для веществъ, т. кип. которыхъ болѣе 70°, при меньшихъ температурахъ замѣчается иногда и обычное паденіе температуры.

Послѣ одиннадцатаго отсчитыванія начинается второй или главный періодъ опыта. Тотчасъ вслѣдъ за этимъ отсчитываніемъ быстро приподнимаютъ запоръ *d* посредствомъ винта и ручекъ *qq*; такъ какъ ходъ винта весьма крутъ, то освобожденіе трубки *C* происходитъ въ 1—1½ секунды; металлическій упоръ на стержнѣ запора, упираясь въ матку винта, останавливаетъ ходъ его; немедленно затѣмъ запираютъ кранъ *p*, и паръ, не имѣя другого выхода, кромѣ холодильника, устремляется въ послѣдній и сгущается въ немъ. На всѣ эти операціи требуется не болѣе нѣсколькихъ секундъ и слѣдующія отсчитыванія термометра, производимыя также черезъ каждыя полминуты, уже показываютъ значительное повышеніе температуры. Парообразованіе ведутъ при этомъ такимъ образомъ, чтобы въ полминуты температура воды калориметра подымалась приблизительно на 0,8°; когда же она подымется на 3–4°,— что произойдетъ приблизительно черезъ четыре-пять промежутковъ,—доступъ пара въ холодильникъ прекращаютъ, отпирая

кранъ *p* и опуская запоръ *d*, который прижимаютъ опять къ краямъ конуса трубки *C*. Послѣ этого паръ, какъ и въ первомъ періодѣ, выходитъ изъ парораспредѣлителя черезъ кранъ *p*, конденсируется въ боковомъ холодильникѣ и въ видѣ жидкости собирается въ колбѣ *F*.

Послѣ запиранія трубки *C* и прекращеніи доступа пара въ холодильникъ температура воды калориметра продолжаетъ еще расти въ теченіе 10—12 отсчитываній, то-есть 5—6 минутъ. Приростъ температуры при этомъ, конечно, становится все слабѣе и слабѣе. Этотъ ростъ объясняется тѣмъ, что въ теченіе этого времени жидкость, конденсированная въ холодильникѣ, отдаетъ еще свое тепло водѣ калоримотра. Приростъ температуры воды калориметра можетъ достигнуть вслѣдствіе этого выравниванія – 0,7°—0,8°.

Послѣ того какъ температура жидкости, конденсированной въ холодильникѣ, и температура воды калориметра уравняются, послѣдняя продолжаетъ еще нагрѣваться, но нагрѣвъ этотъ становится уже постояннымъ и зависитъ какъ и въ первомъ періодѣ опыта отъ теплоты, передаваемой калориметру паропроводомъ, парораспредѣлителемъ и трубкою *C*. Величина этого нагрѣва менѣе величины его, наблюдаемой въ теченіе начальнаго періода, ибо въ слѣдствіе подъема температуры воды калориметра радіація, претерпѣваемая послѣднимъ, увеличилась, уменьшивъ такимъ образомъ видимый результатъ теплоотдачи прибора, которая сама по себѣ конечно не измѣнилась. Съ того момента, когда равномѣрность эта достигнута, начинаютъ третій періодъ опыта, состоящій также изъ десяти или пятнадцати отсчитываній термометра, производимыхъ черезъ каждыя полминуты.

Очевидно, что нужно было бы располагать весьма большимъ количествомъ жидкости, если бы было необходимо въ теченіе всего опыта вести кипѣніе въ маленькой реторточкѣ съ тою же интенсивностью, какъ и во время главнаго періода. Къ счастью, мнѣ удалось удостовѣриться посредствомъ спеціальныхъ, часто повторенныхъ опытовъ, что нагрѣваніе воды калориметра дѣйствіемъ частей моего прибора, не зависитъ отъ количества пара черезъ него проходящаго при томъ необходимомъ условіи, что весь приборъ остается наполненнымъ паромъ и что нѣкоторое количество его постоянно выходитъ черезъ кранъ *p*. Эти наблюденія позволяютъ мнѣ вести опыты со сравнительно малымъ расходованіемъ

жидкости, располагая ихъ слѣдующимъ образомъ: въ теченіе перваго періода опыта я уменьшаю пламя горѣлки настолько, чтобы паръ только что проходилъ черезъ кранъ *p*. Затѣмъ за 15 секундъ до начала главнаго періода я усиливаю пламя горѣлки и веду кипѣніе жидкости въ котелкѣ съ тою же интенсивностью, какъ и въ теченіе главнаго періода;—это дѣлаю я для того, чтобы совершенно обезпечить себя отъ проникновенія капелекъ жидкости, которыя могли быть увлечены паромъ и попасть въ холодильникъ. Наконецъ тотчасъ послѣ закрытія запора *d*, я опять уменьшаю пламя горѣлки подъ котелкомъ и веду кипѣніе жидкости съ тою интенсивностью, какъ и въ начальномъ періодѣ опыта.

При веденіи опыта этимъ способомъ изъ 100 граммовъ жидкости, влитыхъ въ реторточку, около 40 граммовъ конденсируется въ холодильникѣ, 50 граммовъ въ колбѣ внѣшняго холодильника и приблизительно граммовъ 10 остаются въ реторточкѣ, ибо я никогда не перегоняю жидкость до суха, опасаясь разложенія послѣднихъ частей ея.

По окончаніи опыта приборъ резбирается, поверхность холодильника тщательно вытирается, послѣдній запирается тою же каучуковой пробкой и трубкой со стеклянной палочкой, которыми онъ былъ запертъ при взвѣшиваніи до опыта, и взвѣшивается. Разность между двумя взвѣшиваніями дастъ количество пара, конденсація котораго (съ введеніемъ соотвѣтствующихъ поправокъ, указанныхъ далѣе) произвела наблюденное во время опыта возвышеніе температуры воды калориметра.

Послѣ опыта я сливаю обыкновенно вмѣстѣ жидкость, собранную въ холодильникѣ *D* (таб. V) и въ колбѣ *F* (таб. VI), но не присоединяю къ нимъ той жидкости, которая остается въ ретортѣ и бываетъ часто немного окрашена. Послѣ нѣсколькихъ опытовъ собранная жидкость вновь перегоняется и въ сомнительныхъ случаяхъ должна быть анализирована.

Послѣ каждаго опыта даже въ томъ случаѣ, когда я продолжаю изслѣдованіе того же вещества, я промываю обыкновенно парораспредѣлитель и холодильникъ нѣсколько разъ безводнымъ алкоголемъ и эѳиромъ и тщательно просушиваю ихъ пропусканіемъ черезъ эти приборы струи сухого воздуха. Повторенное взвѣшиваніе холодильника показываетъ, что приборъ этотъ не содержитъ слѣдовъ сырости.

Какъ уже было выше указано, опытъ опредѣленія скрытаго тепла испаренія состоитъ изъ трехъ періодовъ:

1) *Начальный* періодъ; ему предшествуютъ нѣсколько минутъ нагрѣванія прибора, въ теченіе которыхъ термометръ не наблюдается, но вода калориметра уже перемѣшивается. Начинается этотъ періодъ съ того момента, когда парораспредѣлитель и паропроводъ приняли уже температуру пара изслѣдуемаго вещества, признакомъ чему служитъ выходъ пара во внѣшній холодильникъ; длится онъ пять минутъ, въ теченіе которыхъ производится 11 отсчитываній термометра.

2) *Главный* періодъ считаютъ съ того момента, когда паръ направляется въ холодильникъ калориметра, гдѣ онъ и конденсируется. Послѣ четырехъ-пяти отсчитываній термометра, произведенныхъ черезъ $1/2$ минуты каждое, когда температура воды калориметра поднимется на $3^1/_2{}^0$—4^0, доступъ пара въ холодильникъ какъ сказано прекращаютъ и конденсація его происходитъ внѣ прибора во внѣшнемъ холодильникѣ. Проходитъ 5—7 минутъ, пока температура жидкости, конденсированной въ холодильникѣ калориметра, уравняется съ температурою воды его. Съ этого момента термометръ начинаетъ подыматься совершенно правильно—на равныя величины отъ одного отсчитыванія до другого—и, начиная съ этого момента, считаютъ.

3) *Послѣдній* періодъ опыта, состоящій также изъ десяти отсчитываній черезъ каждыя полминуты.

Дѣйствуя описаннымъ образомъ, мы можемъ быть совершенно увѣрены въ томъ, что въ началѣ третьяго періода все тепло, выдѣленное паромъ при его конденсаціи и отданное образованной жидкостью при ея охлажденіи до температуры воды калориметра, дѣйствительно получено послѣдней и что правильное нагрѣваніе ея, наблюдаемое въ теченіе послѣдняго періода (наиболѣе обыкновенный случай), происходитъ исключительно отъ дѣйствія теплоиспусканія и теплопроводности паропроводящаго прибора.

При вычисленіи результатовъ опыта необходимо опредѣлить поправку на тепло, полученное отъ указанныхъ причинъ, и вычесть его изъ общаго количества тепла, переданнаго калориметру во время опыта.

Такъ какъ въ теченіе всѣхъ трехъ періодовъ во внѣшнихъ условіяхъ опыта ничего не было измѣнено, такъ какъ паръ постоянно циркулировалъ въ приборѣ, и температура парорас-

предѣлителя и частей его не измѣнялась, то очевидно, что калориметру черезъ теплопроводность и теплоиспусканіе постоянно передавалось одно и то же количество тепла, хотя вліяніе его и обнаруживалось различнымъ образомъ въ теченіе перваго періода опыта, когда температура воды калориметра приблизительно равна комнатной, и въ теченіе послѣдняго, когда она поднялась на нѣсколько градусовъ выше. Ясно, что калориметръ теряетъ черезъ собственное теплоиспусканіе болѣе тепла въ теченіе этого послѣдняго періода, нежели въ теченіе перваго. Описанныя условія, какъ легко видѣть, вполнѣ тождественны съ тѣми, которыхъ придерживался Реньо, для того чтобы вычислять тепло, полученное, или потерянное калориметромъ въ теченіе опыта. Я имѣю поэтому возможность для вычисленія этого тепла воспользоваться формулою, извѣстною подъ именемъ *Реньо—Пфаундлера—Усова.*

Въ настоящемъ случаѣ величины v и v', то-есть скорости охлажденія въ теченіе перваго и третьяго періодовъ, являются по большей части величинами отрицательными, равно какъ и вся поправка. Такимъ образомъ послѣдняя представляетъ большей частью поправку не на охлажденіе калориметра, а на нагрѣвъ его въ теченіе опыта, и должна быть поэтому вычитаема изъ полнаго количества тепла, полученнаго калориметромъ во время опыта.

Поправка эта, незначительная для жидкостей, температура кипѣнія которыхъ невысока, принимаетъ весьма существенные размѣры для жидкостей, кипящихъ около 100° и выше. По моимъ вычисленіямъ, она составляетъ для воды приблизительно 1,3% полнаго количества тепла, полученнаго калориметромъ. Для нормальнаго пропиловаго алкоголя она составляетъ около 0,6%, тогда какъ для амиловаго алкоголя броженія, кипящаго около 131°, она достигаетъ уже 2,6%.

То же самое я замѣтилъ и при изслѣдованіи жидкостей другихъ типовъ; такъ, для дипропиловаго кетона, температура кипѣнія котораго близка къ 140°, поправка на нагрѣвъ доходитъ до 3%. Для декана, кипящаго при 173°, поправка эта составляетъ около 5%, а для жидкостей, кипящихъ еще выше, и величина ея очевидно еще значительнѣе.

Какъ явствуетъ изъ этихъ данныхъ, величиной поправки на нагрѣвъ не всегда можно пренебрегать, и я не даромъ потрудился надъ устройствомъ своего прибора такимъ образомъ, чтобы онъ позволялъ мнѣ вычислять ее съ возможной точностью.

8*

Чтобы показать степень точности, которой я достигаю посредствомъ описанныхъ прибора и метода, я привожу результаты, полученные мною для полной теплоты испаренія воды, сравнительно съ тѣми, которые вычисляются на основаніи формулы Реньо

$$Q = 606{,}5 + 0{,}305\ T,$$

гдѣ T означаетъ температуру кипѣнія воды при барометрическомъ давленіи, имѣвшемъ мѣсто во время опыта.

Данныя опыта.	Вычисленныя на основаніи формулы Реньо.	Разница сравненій съ данными, полученными изъ формулы (въ %).
637,27	636,96	+ 0,05% болѣе данн. формулы
635,59	636,01	— 0,27% менѣе „ „
637,64	637,01	+ 0,10% болѣе „ „
638,53	637,01	+ 0,23% „ „ „

Какъ видно изъ этой таблицы, наибольшая разница между числами, полученными мною и вычисленными на основаніи формулы Реньо, не превышаетъ 0,27%, при чемъ полученныя мною числа то болѣе, то менѣе теоретическихъ, что указываетъ на отсутствіе при моихъ опытахъ фактора, постоянно вліяющаго въ одномъ направленіи и, слѣдовательно, не желательнаго. Надо замѣтить при этомъ, что данныя, изъ которыхъ Реньо вывелъ приведенную формулу, представляли разницы, ни въ коемъ случаѣ не меньшія тѣхъ, которыя наблюдались при моихъ опытахъ. Такъ, напримѣръ, для полной теплоты испаренія воды при атмосферномъ давленіи Реньо получилъ числа, колеблющіяся между 635,6 и 638,4. Разница между этими числами даже нѣсколько болѣе той, которую получалъ я при своихъ опытахъ, произведенныхъ при одномъ и томъ же барометрическомъ давленіи. Такъ, напр., при барометрическомъ давленіи $H = 760{,}67$ я нашелъ для полной теплоты испаренія воды слѣдующія числа:

1 635,39
2 637,64
3 635,53

Для повѣрки точности результатовъ, получаемыхъ помощью моего прибора и метода, я не ограничился одними этими контрольными опытами съ водой и нѣсколько разъ провѣрялъ свои результаты опредѣленій другихъ жидкостей, сравнивая ихъ съ данными другихъ наблюдателей. Такъ, напримѣръ, я опредѣлилъ

скрытую теплоту испаренія этиловаго алкоголя и нашелъ ее равной=201,45 калор. (среднее изъ двухъ рядовъ наблюденій). Изъ другихъ изслѣдователей только одинъ Андрюсъ получилъ число, весьма близкое къ моему = 202,4 калор. Всѣ остальные наблюдатели получили большія числа. Надобно замѣтить, что при опытахъ съ этиловымъ алкоголемъ весьма важно, чтобы вещество это было по возможности обезвожено и не соприкасалось съ внѣшнимъ воздухомъ; ибо, какъ извѣстно оно, въ высшей степени гигроскопично и уже достаточно одного переливанія изъ сосуда въ сосудъ съ доступомъ воздуха для того, чтобы оно притянуло сырость. Насколько важна въ этомъ случаѣ малѣйшая примѣсь воды, показываютъ опыты Брикса (таблицы Ландольта), опредѣлившаго скрытую теплоту испаренія алкоголя, содержавшаго $1/2$% воды, и нашедшаго ее равною = 214,25. Мои же опыты были обставлены, какъ показано выше, такимъ образомъ, что доступа не высушеннаго воздуха къ обезвоженному алкоголю не происходило.

Далѣе я опредѣлилъ съ тою же цѣлью скрытую теплоту испаренія совершенно обезвоженнаго бензола и нашелъ ее равной = 92,97—числу, почти совпадающему съ тѣмъ, которое далъ Вицъ (92,91), и разнящемуся лишь на 0,46% отъ числа, найденнаго Шиффомъ (93,40).

В. Ф. Лугининъ.

ГЛАВА ДЕСЯТАЯ.

Электрическій нагрѣватель и его примѣненіе для цѣлей калориметріи.

Описываемый далѣе электрическій нагрѣватель былъ изобрѣтенъ мною въ 1895 году и предназначался первоначально для нагрѣва тѣлъ лишь до не очень высокихъ температуръ, не превышающихъ 50°. Устраивая его, я думалъ, что положилъ начало примѣненію нагрѣванія электричествомъ къ цѣлямъ калориметріи; и дѣйствительно, если не ошибаюсь, построенный мною приборъ, былъ первый, послужившій при калориметрическихъ опредѣленіяхъ. Тѣмъ не менѣе мысль этого примѣненія явилась ранѣе меня у нѣсколькихъ экспериментаторовъ: такъ, въ „Philosop. Magasin" 5-я сер., т. 33, стр. 89, описанъ подобный же приборъ, изобрѣтенный англійскимъ физикомъ Henry Crew; кромѣ того, на возможность построенія подобнаго прибора указывали англійскій физикъ Бойсъ и Гюи въ Ліонѣ. Работы моихъ предшественниковъ въ этомъ направленіи были мнѣ однако совершенно неизвѣстны въ то время, когда у меня явилась мысль устройства описаннаго ниже прибора.

Примѣняя электричество для нагрѣванія тѣлъ при калориметрическихъ изысканіяхъ, я имѣлъ преимущественно въ виду производить этотъ нагрѣвъ до различныхъ температуръ, смотря по условіямъ опыта. Недостатками метода нагрѣва изучаемаго тѣла помощью масляной бани были подробно изложены въ главѣ о теплоемкости. Другой способъ нагрѣванія, помощью паровъ, не представляетъ этихъ неудобствъ, но зато не даетъ возможности нагрѣвать тѣло до всякой произвольной температуры, ибо часто бываетъ трудно подыскать такія вещества, или смѣси веществъ, пары которыхъ давали бы требуемую постоянную температуру.

Указанныя причины и побудили меня примѣнить для этой цѣли гальваническій токъ, проходящій черезъ спираль, погруженную въ жидкость. Измѣняя силу тока легко измѣнять температуру, до которой нагрѣвается жидкость, окружающая спираль, а поддерживая равномѣрный токъ,—производить нагрѣвъ въ теченіе произвольно долгаго времени при совершенно постоянной температурѣ. Въ первомъ приборѣ, который здѣсь описанъ, тѣла нагрѣвались до температуры, не превышавшей 50°. Я имѣю въ виду примѣнить этотъ методъ и для болѣе высокихъ температуръ и построилъ уже для этой цѣли приборъ, который однако еще не окончательно испытанъ.

Первый мой приборъ (см. таб. VII) состоитъ изъ цилиндрическаго сосуда *A*, черезъ который проходитъ центральный цилиндрическій каналъ *B*. Нижнее и верхнее отверстія этого канала запираются плотно пришлифованными крышками, изъ которыхъ верхняя прижимается двумя гайками къ верхней крышкѣ нагрѣвателя, а нижняя J_1 можетъ быть отброшена дѣйствіемъ особаго механизма; эти части вполнѣ сходны съ тѣми, которыя находятся въ моемъ нагрѣвателѣ, описанномъ въ статьѣ объ опредѣленіи теплоемкостей. Внутри канала *B* находятся щипцы *M*, состоящіе изъ двухъ полуцилиндровъ, которые прижимаются другъ къ другу дѣйствіемъ спиральной пружины, обмотанной вокругъ стержня *LL*, оканчивающагося вверху кнопкой *K*. При надавливаніи на нее щипцы *M* раскрываются, и помѣщенное въ нихъ тѣло падаетъ, не встрѣчая на своемъ пути крышки J_1, которая отскакиваетъ нѣсколькими долями секунды ранѣе того момента, когда тѣло могло бы достичь ея. Механизмы, служащіе для этого, тождественны съ тѣми, которые описаны въ статьѣ объ опредѣленіи теплоемкостей (см. стр. 81 и таб. IV).

Между двойными стѣнками латуннаго сосуда *A* налито оливковое или иное масло, внутри котораго погружена платиновая спираль *C*, а также мѣшалка *E*, приводимая въ движеніе электромагнитнымъ двигателемъ. Платиновая спираль *C*, длиною въ 1 метръ и толщиною $^1/_2$ миллиметра, удерживается въ вырѣзахъ 4-хъ стержней, или палочекъ, помѣщенныхъ внутри цилиндра *A*, слѣдовательно въ маслѣ, его наполняющемъ. Стержни эти при нагрѣвѣ прибора до не очень высокихъ температуръ (около 50°) могутъ быть изготовлены изъ дерева, или эбонита, въ случаяхъ же нагрѣванія прибора до болѣе высокихъ температуръ, вмѣсто нихъ лучше употреблять стеклянныя палочки, на которыхъ на-

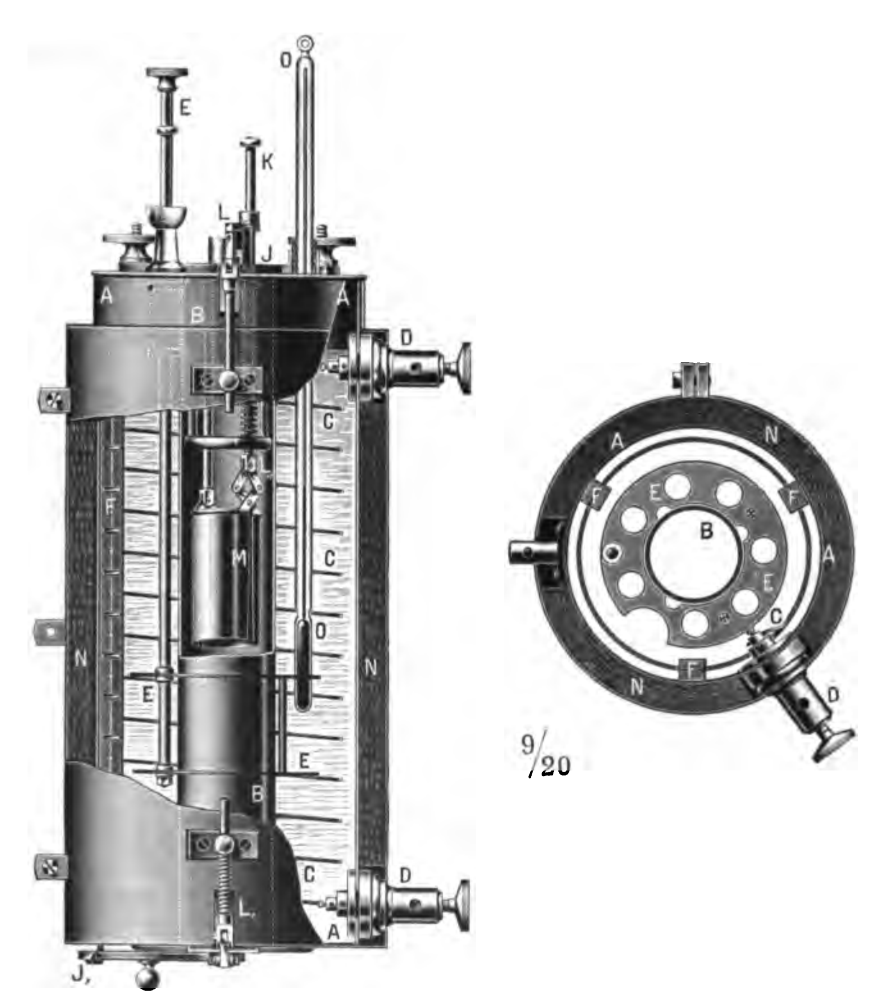
пилены зазубрины для удержанія спирали. Черезъ спираль *CC* проходитъ токъ, служащій для нагрѣва масла, а слѣдовательно и воздуха, наполняющаго центральный каналъ *B*. и тѣла, помѣщеннаго въ щипцы *M*. Два термометра служатъ одинъ для указанія температуры масла, а другой — нагрѣваемаго тѣла. Послѣдній вставляется во внутренній каналъ *B* такимъ образомъ, чтобы резервуаръ его касался нагрѣваемаго тѣла. На термометрахъ этихъ нанесены шкалы до 100°, при чемъ каждый градусъ раздѣленъ на 10 частей. Отсчитываніе этихъ термометровъ производится помощію горизонтальной зрительной трубы съ точностью $^1/_{10}$ дѣленія, т.-е. 0,01°. Основныя точки ихъ, т.-е. точка 100° и точка 0°, опредѣляются передъ каждой группой опытовъ. Поправка на выдающійся столбъ опредѣляется указаннымъ выше способомъ (см. глава о термометрѣ стр. 13).

Описываемый нагрѣватель удерживается посредствомъ деревянныхъ держалокъ, внутри большого латуннаго двухстѣннаго цилиндра, между стѣнками котораго налито около 5 литр. воды. Сверху цилиндръ этотъ, служащій предохранительной оболочкой, закрывался крышкой изъ азбестоваго картона, или дерева, въ которой сдѣланы отверстія для прохода двухъ термометровъ нагрѣвателя, а также стержня мѣшалки.

Въ одномъ ряду опредѣленій, которыя были произведены съ этимъ приборомъ, а именно при изслѣдованіи теплоемкости крови, при чемъ температура нагрѣвателя не превышала 38,5°, въ эту двухстѣнную оболочку наливалась вода, температура которой была приблизительно=30°. По мѣрѣ охлажденія ея изъ оболочки вынималось нѣкоторое количество воды посредствомъ пипетки и замѣнялось болѣе теплой; при этомъ колебанія температуры воды оболочки даже въ 1° не оказывали замѣтнаго вліянія на температуру нагрѣвателя.

При первоначальномъ испытаніи прибора я употреблялъ для нагрѣванія спирали *C* гальваническій токъ отъ 4-хъ аккумуляторовъ Тюдора. Въ послѣднее время съ этимъ же приборомъ работали практиканты моей лабораторіи, употребляя постоянный токъ отъ большой батареи аккумуляторовъ физическаго института и беря изъ него три ампера при 110 вольтахъ (при общей силѣ всей батареи въ 30 ам.). Для регулированія тока я употреблялъ реостатъ, при чемъ измѣненіе силы тока наблюдалось на гальванометрѣ Марсель-Депре съ зеркальнымъ отсчитываніемъ. Впослѣдствіи я нашелъ возможнымъ обойтись безъ галь-

Таблица VII.



$^1/_2$ натуральной величины.

ванометра и замѣнить его чувствительнымъ амперометромъ, работы Карпантье въ Парижѣ. Наблюдая за гальванометромъ, или амперометромъ, а также за термометромъ, погруженнымъ въ масло прибора *A*, можно было при помощи реостата поддерживать въ приборѣ совершенно постоянный токъ, а слѣдовательно и постоянную температуру въ теченіе $2^1/_2$, или даже 3-хъ часовъ. Наблюденія за термометрами и амперометромъ необходимо было при этомъ производить черезъ каждыя 5 минутъ, усиливая или ослабляя токъ, проходящій черезъ спираль, помощію реостата. Малѣйшее измѣненіе показанія внѣшняго термометра (термометръ, помѣщенный въ каналѣ *B*, долженъ оставаться совершенно постояннымъ) служило для этого указаніемъ. При соблюденіи этого условія легко было поддерживать совершенно постоянную температуру. (Измѣненіе показаній внѣшняго термометра было всегда менѣе 0,01° при нагрѣваніи, продолжавшемся $2^1/_2$ или даже 3 часа.) Можно выиграть много времени, если въ самомъ началѣ опыта налить въ цилиндръ *A* масло, нагрѣтое предварительно приблизительно до той температуры, до которой требуется нагрѣть изслѣдуемое тѣло, такъ что дѣйствіемъ тока приходится только поддерживать постоянство этой температуры.

Въ описанномъ видѣ приборъ мой послужилъ студентамъ медицинскаго факультета Московскаго Университета Гилерсону и Штейнъ-Бернштейнъ при указанныхъ выше изслѣдованіяхъ ихъ надъ теплоемкостью крови (артеріальной и венозной, а также дефибринированной). Ими же съ моего разрѣшенія было сдѣлано описаніе его въ „Central Archiv für Physiologie", издававшемся Дюбуа-Реймономъ въ Берлинѣ. Впослѣдствіи я демонстрировалъ этотъ приборъ передъ Швейцарскимъ обществомъ натуралистовъ въ Женевѣ, при чемъ описаніе его появилось въ протоколахъ засѣданій этого общества за 1901 годъ.

Впослѣдствіи онъ нѣсколько разъ примѣнялся въ моей лабораторіи Московскаго Университета при различныхъ калориметрическихъ опредѣленіяхъ.

В. Ф. Лугининъ.

ГЛАВА ОДИННАДЦАТАЯ.

Методы опредѣленія теплотъ растворенія твердыхъ тѣлъ.

При выработкѣ метода для опредѣленія теплотъ растворенія твердыхъ тѣлъ приходится считаться со слѣдующими особенностями процесса растворенія, ставящими часто значительныя препятствія ихъ термическому изученію. 1) Выдѣляемое процессомъ растворенія тепло очень разнообразно по своей величинѣ и по знаку, представляя то очень значительныя положительныя величины, то обратно большія отрицательныя величины, то являясь величинами очень малыми и потому трудно измѣримыми. 2) Процессы растворенія весьма разнообразны по своей быстротѣ и во всякомъ случаѣ требуютъ спеціальныхъ приспособленій для того, чтобы быть доведенными до конца въ теченіе времени, допустимаго для точныхъ калориметрическихъ опытовъ. 3) Въ жидкость калориметра должно быть введено довольно значительное количество твердаго тѣла, температура котораго или должна быть точно извѣстна, или весьма тщательно уравнена съ начальной температурой калориметра.

Первое изъ перечисленныхъ обстоятельствъ ведетъ къ значительному разнообразію величинъ калориметровъ, заставляя въ нѣкоторыхъ случаяхъ прибѣгать даже къ ледяному калориметру. Второе и третье — приводятъ къ устройству особыхъ приспособленій, облегчающихъ процессъ растворенія и содѣйствующихъ выравниванію температуры вводимаго въ калориметръ твердаго тѣла съ температурой калориметрической жидкости.

Бертело въ своемъ сочиненіи Calorimetrie chimique описываетъ слѣдующій простой методъ опредѣленія теплотъ растворенія: на дно калориметра кладется тонкостѣнная стеклянная запаянная пробирка, содержащая отвѣшенное количество растворяемаго тѣла. Вмѣсто мѣшалки въ калориметрическій сосудъ вста-

вляется особый металлическiй пестикъ, служащiй какъ для перемѣшиванiя калориметрической жидкости, такъ и для разбиванiя пробирки съ растворяемымъ тѣломъ и растиранiя кусочковъ его объ дно калориметра.

Этотъ методъ, какъ показало испытанiе его въ нашей лабораторiи, страдаетъ тѣмъ главнымъ недостаткомъ, что требуетъ

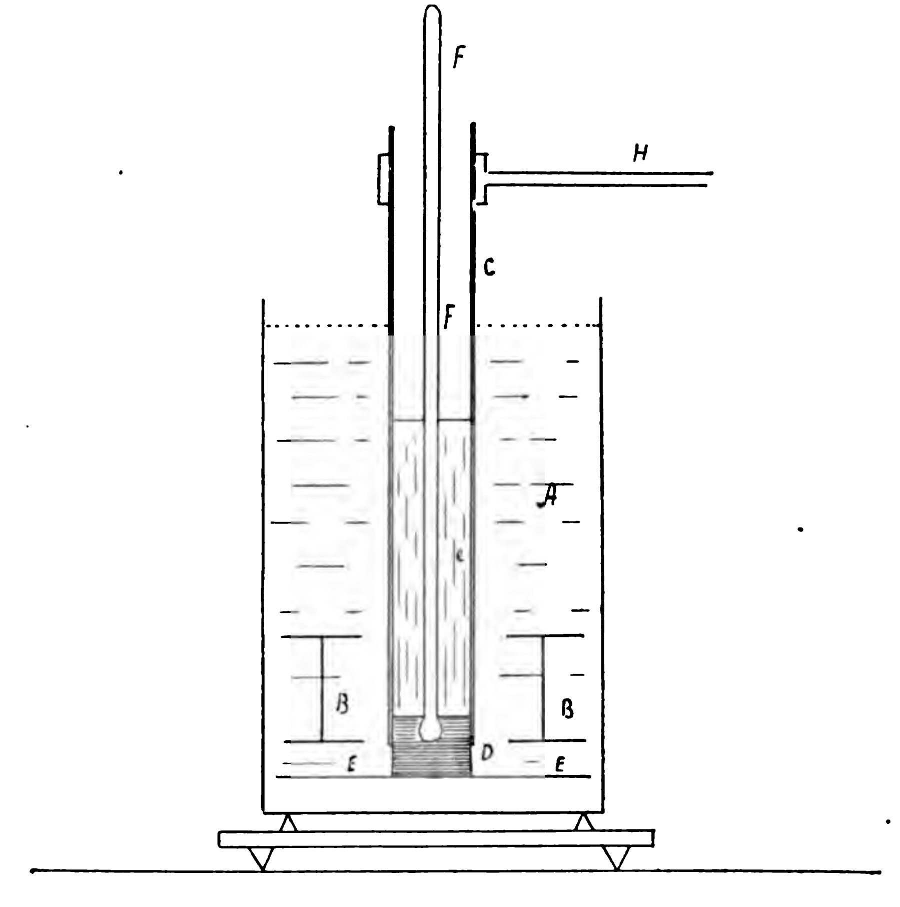


Рис. 12.

неизбѣжной близости наблюдателя къ калориметру, связанной съ нѣкоторымъ уменьшенiемъ правильности радiацiи и ведущей къ уменьшенiю точности вычисленiй поправки на эту послѣднюю.

Въ нашей лабораторiи лѣтъ 6 тому назадъ нашимъ бывшимъ практикантомъ Н. П. Галицкимъ былъ выработанъ очень простой методъ, устраняющiй это неудобство. Методъ этотъ состоитъ въ слѣдующемъ. Калориметръ *A* емкостью въ 700 сс. снабженъ вертикальной двойной мѣшалкой *B* (см. рис. 12). Въ серединѣ калори-

метра помощью держалки *H* укрѣпляется металлическая трубка *C* діаметромъ въ 2—3 сант., содержащая отвѣшенное количество мелко истолченной соли. Нижнее отверстіе этой трубки заперто каучуковой пробкой *D*, къ которой снизу прикрѣпленъ особый кругъ *EE* изъ металлической сѣтки, разрѣзанной вѣеромъ; діаметръ этого круга лишь немногимъ менѣе діаметра калориметра. По оси трубки въ той же каучуковой пробкѣ укрѣплена стеклянная палочка *F*, выступающая значительно выше верхняго края трубки. Если растворяемое тѣло нѣсколько гигроскопично, то верхнее отверстіе трубки также запирается каучуковой пробкой, пропускающей однако сквозь себя съ небольшимъ треніемъ упомянутую стеклянную палочку *F*. Трубка *C*, окончательно собранная и содержащая отвѣшенное количество растворяемаго тѣла, устанавливается въ калориметрѣ на такой высотѣ надъ его дномъ, чтобы при нажиманіи сверху на стеклянную палочку нижнее отверстіе трубки *C*, могло быть свободно открыто, давъ тѣмъ возможность жидкости калориметра придти въ соприкосновеніе съ растворяемымъ тѣломъ. Конечно, требуемое положеніе трубки *C* должно быть опредѣлено заранѣе. Съ другой стороны, ходъ мѣшалки долженъ быть урегулированъ такимъ образомъ, чтобы она при своемъ опусканіи только что доходила до сѣточнаго круга и не могла бы ударомъ объ послѣдній раскрыть преждевременно пробку, запирающую нижнее отверстіе трубки *C*.

Опытъ начинаютъ съ того, что, собравъ приборъ, т.-е. укрѣпивъ описаннымъ образомъ трубку *C*, содержащую растворяемое тѣло и наливъ въ калориметръ отвѣшенное количество воды, даютъ калориметру простоять около $^1/_2$ часа для того, чтобы температура твердаго тѣла, находящагося въ трубкѣ, успѣла выравняться съ температурой калориметрической жидкости, которая въ это время можетъ быть оставлена безъ перемѣшиванія. Что касается потери воды калориметра отъ испаренія за такое продолжитеньное время, то она можетъ быть опредѣлена контрольнымъ взвѣшиваніемъ, послѣ опыта, всего калориметра съ мѣшалкой, трубкой, растворенной солью и термометромъ. Величина этого испаренія, даже если оставить ее совершенно безъ вниманія, во всякомъ случаѣ можетъ отразиться меньше на результатахъ опыта, чѣмъ небольшее даже неравенство температуры растворяемаго тѣла съ жидкостью калориметра.

Замѣтимъ какъ практическое правило, что измельчать растворяемое тѣло всегда слѣдуетъ наканунѣ того дня, когда производятъ опытъ, ибо тепло, развиваемое треніемъ при подобномъ измельченіи, бываетъ всегда значительно, такъ что, благодаря дурной теплоaccess тепловодности твердыхъ тѣлъ и въ особенности порошковъ, опыты, производимые съ солью, измельченной непосредственно передъ началомъ ихъ, всегда даютъ колеблющіеся результаты. Порошокъ, служащій для изслѣдованія, конечно слѣдуетъ хранить въ запертомъ сосудѣ предохраняя его отъ сырости. Когда температура трубки съ растворяемымъ тѣломъ послѣ получасового промежутка выравняется съ температурой жидкости калориметра, приступаютъ собственно къ опыту: пускаютъ въ ходъ мѣшалку и производятъ II отсчитываній начальнаго періода. По окончаніи послѣдняго рукой или ударомъ деревяннаго молотка о верхній конецъ стеклянной палочки *F* продавливаютъ ее внутрь трубки *C*, открываютъ пробку *D*, чѣмъ и проводятъ въ соприкосновеніе калориметрическую жидкость съ растворяемымъ тѣломъ. Вертикальная мѣшалка своей работой содѣйствуетъ вымыванію частицъ тѣла, приставшихъ къ стѣнкамъ трубки *C*, такъ какъ своими движеніями вверхъ и внизъ она приводитъ въ колебательное движеніе колонну жидкости, проникшей въ трубку. Мы должны указать на этотъ случай какъ на одинъ изъ рѣдкихъ, когда вертикальную мѣшалку слѣдуетъ предпочитать гелисоидальной. Такимъ образомъ порошокъ изслѣдуемаго тѣла частью растворяется въ трубкѣ *C* и частью высыпается на дно калориметра.

Скорѣйшему растворенію послѣдней части содѣйствуютъ вращеніемъ сѣточнаго круга *EE*, которое производятъ отъ руки черезъ посредство стеклянной палочки *F*. При этихъ условіяхъ процессъ растворенія заканчивается сравнительно скоро. По окончаніи его ведутъ обычнымъ образомъ конечный періодъ опыта. Конецъ растворенія замѣчаютъ по ходу термометра калориметра; онъ становится съ этого момента совершенно правильнымъ.

Для вычисленій результатовъ этихъ опредѣленій необходимо знать теплоемкость образовавшагося раствора соли, или другого тѣла въ данной жидкости (чаще всего воды). Для многихъ соляныхъ растворовъ таковая можетъ быть найдена по таблицамъ опредѣленій Томсена, сведеннымъ въ таблицахъ Ландольта; для другихъ же веществъ необходимо произвести для этого особыя опредѣленія.

Вѣсъ находящагося въ калориметрѣ раствора находится черезъ сложеніе вѣса налитой въ калориметрѣ воды съ вѣсомъ взятаго для растворенія тѣла.

Точность получаемыхъ этимъ методомъ результатовъ достигаетъ 0,1%.

Хотя описанный методъ и является достаточно общимъ, однако встрѣчаются случаи, когда онъ оказывается непримѣнимымъ. Сюда относятся опредѣленія тепла растворенія сильно обезвоженныхъ солей, жадно соединяющихся съ водой. При изслѣдованіи такихъ тѣлъ описаннымъ методомъ, наблюдается слѣдующее: первыя части воды, проникшія въ трубку съ порошкомъ такого тѣла, превращаютъ послѣдній въ сплошной комъ стекловиднаго гидрата, который благодаря своей вязкости пристаетъ къ внутреннимъ стѣнкамъ металлической трубки и не падаетъ на дно калориметра. Благодаря этому процессъ растворенія затягивается, удлинняя опытъ до безконечности, что очевидно равноцѣнно полной его неудачѣ.

Мы можемъ рекомендовать для подобныхъ случаевъ слѣдующій пріемъ, испытанный въ нашей лабораторіи.

Калориметръ и мѣшалка оставляются тѣже и на дно калориметра ставится тотъ же сѣточный кругъ съ стеклянной палочкой, но безъ металлической трубки *C*. Изслѣдуемая соль, или тѣло насыпается въ стеклянную тонкостѣнную пробирку (лучше даже металлическую), плотно закрытую каучуковой пробкой и взвѣшенную вмѣстѣ съ солью. Эта пробирка вставляется въ воду особаго сосуда, установленнаго рядомъ съ калориметромъ; температура этой воды тщательно выравнена съ температурой воды калориметра и указывается особымъ термометромъ, компарированномъ съ калориметрическимъ.

Выждавъ около получаса, пока температура взятой соли сравняется съ температурой воды этого сосуда, начинаютъ опытъ. Послѣ 11-го отсчитыванія начальнаго періода быстро вынимаютъ пробирку изъ сосуда, въ которомъ она находилась, вытираютъ ея и, открывъ пробку, тоже возможно быстро (для того, чтобы вещество не успѣло втянуть влаги) высыпаютъ все, или значительную часть ея содержимаго въ воду калориметра.

Пробирку тотчасъ же запираютъ пробкой и послѣ опыта взвѣшиваютъ; разность этого вѣса ея и вѣса опредѣленнаго до опыта даетъ вѣсъ тѣла, всыпаннаго въ калориметръ.

Упавшее въ калориметръ вещество частью растворяется тот-

часъ же, частью же падаетъ на дно калориметра въ видѣ комковъ. Растворенію этой послѣдней части содѣйствуютъ вращеніемъ сѣточнаго круга.

Таковы главнѣйшіе методы опредѣленія тепла растворенія. При опредѣленіяхъ теплотъ растворенія твердыхъ тѣлъ въ нѣкоторыхъ органическихъ растворителяхъ, приходится считаться часто съ особаго рода трудностью, происходящей отъ ихъ летучести. Послѣдняя вызываетъ настолько сильное охлажденіе въ начальный періодъ, что его не удается компенсировать вышеуказаннымъ пріемомъ, а именно опусканіемъ начальной температуры калориметра значительно ниже комнатной. Является полезнымъ поэтому въ нѣкоторыхъ случаяхъ покрывать калориметръ картономъ какъ-то рекомендуетъ проф. Тимофѣевъ [1]).

Для подобнаго рода изслѣдованія можно также рекомендовать или ледяной калориметръ, или веденіе процесса растворенія въ колбѣ Дьюара, какъ это было предлагаемо А. Я. Богородскимъ въ Казани.

А. Н. Щукаревъ.

---

[1]) „О теплотѣ образованія неводныхъ растворовъ". Извѣстія Кіевскаго Политехническаго Института.

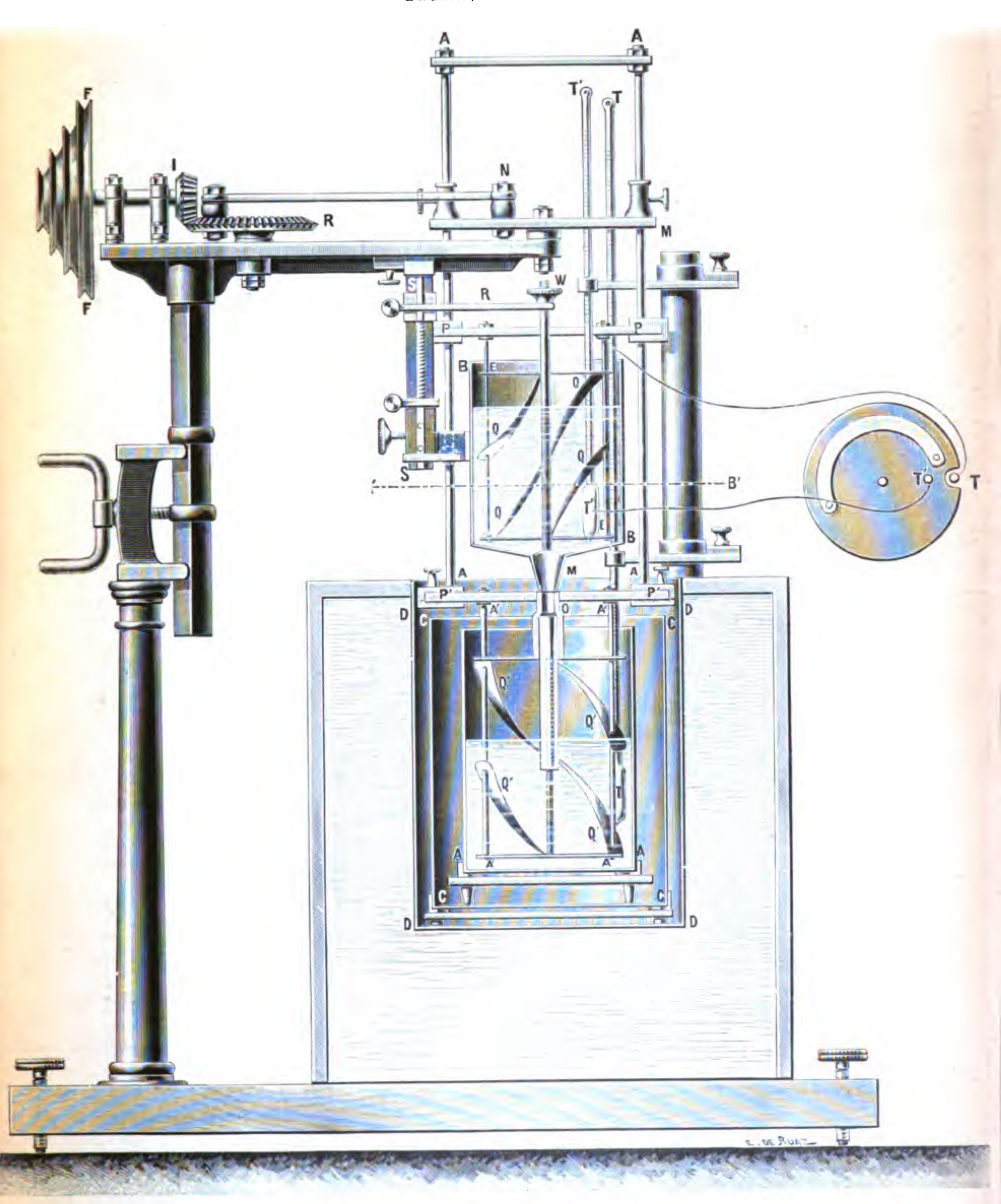
ГЛАВА ДВѢНАДЦАТАЯ.

Методъ опредѣленія теплотъ нейтрализаціи кислотъ основаніями.

Для опредѣленія теплотъ нейтрализаціи кислотъ или феноловъ основаніями въ нашей лабораторіи былъ выработанъ методъ, представляющій лишь небольшое конструктивное измѣненіе метода Томсена (Termochemische Untersuchungen, T. I). Платиновый калориметръ *AA* (см. таб. VIII) емкостью въ 1.200 куб. сан. устанавливается въ гнѣздо предохранительной оболочки. Онъ снабженъ платиновой же гелисоидальной мѣшалкой *Q'* типа Бертело. Къ стойкѣ, поддерживающей механизмъ, служащій для приведенія въ движеніе этой мѣшалки, привинчена вертикальная колонка *S*, на которой утвержденъ особый металлическій сосудъ *B*, предназначенный для помѣщенія щелочи. Сосудъ этотъ имѣетъ форму цилиндра съ нѣсколько коническимъ дномъ. Въ срединѣ этого дна расположена внизу трубка *M*, запирающаяся металлической притертой пробкой, вертикальный стержень которой снабженъ головкой *W* и въ верхней части своей винтовой нарѣзкой, ввинчивающейся въ горизонтальный брусокъ *R*. Вращеніемъ головки стержень можетъ быть приподнятъ, пробка, запирающая изнутри трубку *M*, открыта, при чемъ содержимое сосуда вытекаетъ въ стоящій внизу калориметръ черезъ особую стеклянную трубку, доходящую до половины калориметра и входящую въ составъ калориметрической системы. Теплоемкость стекла этого должна быть извѣстна. Съ металлической трубкой *M* она соединена посредствомъ короткой каучуковой трубки *O*.

Сосудъ *B* снабженъ боковымъ вертикальнымъ желобомъ, предназначеннымъ для помѣщенія стержня термометра *T* (см. рис. сбоку), помѣщеннаго въ калориметрѣ. Послѣдній однако не касается стѣнокъ желобка. Размѣры этого жолоба такъ незна-

Таблица VIII.



$^1/_4$ натуральной величины.

чительны, что не препятствуютъ перемѣшиванію жидкости налитой въ сосудъ *B*.

Для перемѣшиванія щелочи, налитой въ верхній сосудъ, служитъ гелисоидальная мѣшалка, прикрѣпленная къ тѣмъ же стержнямъ, которыя поддерживаютъ мѣшалку калориметра. Такимъ образомъ эта мѣшалка приводится въ движеніе однимъ общимъ механизмомъ съ мѣшалкой калориметра.

Въ калориметръ вливается 600 куб. сан. раствора изслѣдуемой кислоты, или фенола, которыя должны быть отвѣшены. Титръ кислоты долженъ быть уставленъ не на 1 объема, а на 1 ея вѣса. Въ калориметръ вставляется термометръ общаго типа калориметрическихъ термометровъ. Онъ долженъ быть предварительно тщательно компарированъ съ тѣмъ термометромъ, который помѣщается въ щелочи.

Растворъ щелочи наливается въ верхній сосудъ. Его нужно брать какъ разъ такое количество, которое необходимо для нейтрализаціи взятаго количества кислоты, или немного болѣе, но ни въ коемъ случаѣ не менѣе, ибо вычисленіе результата опытовъ производится на количество соли, соотвѣтствующей всей взятой кислотѣ, а потому послѣдняя и должна быть нейтрализована сполна.

Растворъ щелочи, вливаваемый въ сосудъ *B*, не отвѣшивается, а тщательно отмѣривается, т.-е. вливается всегда опредѣленный объемъ его. Количество же щелочи, вытекающей въ калориметръ, должно быть опредѣлено предварительными опытами, наливая въ сухой сосудъ *B* данный объемъ щелочи, выпуская ее черезъ трубку *M* во взвѣшенную колбу и вторично взвѣшивая эту послѣднюю. Подобныя опредѣленія при повтореніи обыкновенно даютъ числа, разнящія другъ отъ друга лишь въ сотыхъ доляхъ грамма, что при 600 грам. щелочи является совершенно ничтожной погрѣшностью.

Въ щелочь вставляется термометръ *T*.

Желательно, чтобы температура щелочи была возможно близка къ температурѣ кислоты.

Собравъ приборъ и вставивъ оба термометра, приступаютъ къ веденію начальнаго періода. При этомъ наблюдаютъ параллельно за обоими термометрами, отсчитывая сперва калориметрическій термометръ и затѣмъ термометръ, помѣщенный въ щелочи. Послѣ 11-го отсчитыванія калориметрическаго термометра, вращая быстро гайку, открываютъ кранъ верхняго со-

суда, такъ чтобы щелочь вытекала въ калориметръ по возможности въ 1 промежутокъ времени. Число промежутковъ, въ теченіе которыхъ щелочь вытекаетъ въ нижній калориметръ, должно быть во всякомъ случаѣ отмѣчено. Во время вытеканія щелочи не слѣдятъ болѣе за термометромъ въ нее погруженнымъ, ибо онъ при этомъ быстро обнажается и потому показанія его не даютъ ничего опредѣленнаго. Средняя температура вытекшей щелочи опредѣляется, зная ходъ измѣненія ея въ теченіе начальнаго періода и число промежутковъ времени, употребленныхъ на ея вытеканіе. Разность между этою среднею температурою щелочи и начальной температуры кислоты, налитой въ калориметръ, умноженная на теплоемкость щелочи и вѣсъ ея, вошедшій въ калориметръ, представляетъ то количество тепла, которое было введено (или соотвѣтственно отнято) влитою щелочью отъ теплового эффекта, произведеннаго собственно процессомъ нейтрализаціи. Оно должно быть вычтено, или соотвѣтственно прибавлено къ количеству тепла, непосредственно измѣренному въ калориметрѣ.

Дальнѣйшее веденіе опыта не представляетъ никакихъ особенностей: благодаря быстротѣ реакціи калориметрическій термометръ обыкновенно спустя 2 промежутка главнаго періода уже показываетъ правильное паденіе, соотвѣтствующее наступленію конечнаго періода.

По окончаніи опыта полезно помощью лакмуса, или капли фенолъ-фталеина убѣдиться въ томъ, что образовавшійся въ калориметрѣ растворъ имѣетъ нейтральную, или слабо щелочную реакцію, но не остался кислымъ (въ послѣднемъ случаѣ опытъ долженъ считаться неудачнымъ).

Вычисленія результатовъ опыта производятся, складывая вѣсъ взятой кислоты съ вѣсомъ влитой щелочи, опредѣленнымъ указаннымъ выше способомъ, и умножая сумму на теплоемкость образовавшагося раствора и на исправленный подъемъ температуры. Въ виду того при опытахъ нейтрализаціи уровень жидкости въ калориметрѣ значительно измѣняется, благодаря чему v и v' опредѣляются, строго говоря, не при однихъ и тѣхъ же условіяхъ, приложеніе къ этому случаю формулы Пфаундлера—Усова не строго правильно: къ этому случаю болѣе примѣнима поправка Вюльнера (см. стр. 63).

Хотя поправка на радіацію при этихъ опытахъ въ большинствѣ случаевъ бываетъ очень мала, однако никогда не слѣдуетъ,

какъ дѣлаютъ нѣкоторые, принебрегать ея введеніемъ. Изъ полученнаго такимъ образомъ тепла должно быть вычтено (или прибавлено) то добавочное тепло, которое вводится щелочью, если температура ея не абсолютно равна начальной температурѣ кислоты. Результатъ дѣлятъ на количество безводной кислоты, содержащееся въ растворѣ, помѣщенномъ въ калориметрѣ.

Концентраціи растворовъ кислотъ и основаній обыкновенно берутся такія, чтобы тепломъ разбавленія образующейся при этомъ соли, можно было принебречь. Бертело обыкновенно беретъ растворы, содержащіе одну граммъ—молекулу кислоты и основанія въ двухъ литрахъ воды. Томсенъ же беретъ растворы, въ которыхъ одна граммъ молекула приходится на 100 и 200 граммъ—молекулъ воды, т.-е. смѣшана съ 1800 и 3600 грам. воды. Концентраціи растворовъ кислоты и основанія должны быть тщательно опредѣлены. Обыкновенно они приготовляются въ большомъ количествѣ для ряда опытовъ. При изслѣдованіяхъ одноосновныхъ кислотъ берутъ равные объемы щелочи и основанія; при изслѣдованіяхъ многоосновныхъ кислотъ, смотря по задачѣ изслѣдованія или производятъ сразу полную нейтрализацію, или же ведутъ ее послѣдовательно, беря количества щелочи, послѣдовательно соотвѣтствующія замѣщенію 1, 2 и т. д. атомовъ водорода.

Опредѣленіе теплоты нейтрализаціи крѣпкихъ растворовъ слѣдуетъ производить въ платиновой камерѣ, вливая въ послѣднюю кислоту, или щелочь и вводя второй реагентъ сверху помощью приспособленія, описаннаго на стр. 72.

Опредѣленіе теплотъ нейтрализаціи крѣпкихъ растворовъ по методу, описанному въ этой главѣ, невозможно потому, что при этомъ развивается слишкомъ большое количество тепла.

А. Н. Щукаревъ.

ГЛАВА ТРИНАДЦАТАЯ.

О ледяномъ калориметрѣ.

Краткій историческій обзоръ.

Первая мысль опредѣлять количество тепла, выдѣляемаго при какомъ-нибудь физическомъ или химическомъ процессѣ, посредствомъ измѣренія количества льда, обращаемаго въ воду дѣйствіемъ этой теплоты, принадлежитъ шведскому физику Vilke. Послѣ него французскіе ученые Лавуазье и Лапласъ въ концѣ прошлаго вѣка разработали этотъ методъ и произвели, помощью ледяного калориметра, ими созданнаго, свои классическія работы по теплотѣ. Недостатки метода Лавуазье и Лапласа навели въ 1834 году московскаго ученаго Германа на счастливую мысль: построить такой ледяной калориметръ, въ которомъ измѣрялся бы не вѣсъ воды, образованной отъ таянія льда, но то измѣненіе объема, которое происходитъ въ смѣси воды и льда, когда часть послѣдняго обращается въ воду; ибо извѣстно, что удѣльный вѣсъ льда менѣе удѣльнаго вѣса воды и что, слѣдовательно, при таяніи льда должно происходить уменьшеніе того объема, который первоначально занимала смѣсь воды и льда. Въ третьемъ томѣ Записокъ Императорскаго Московскаго Общества Испытателей природы за 1834 г. въ статьѣ, написанной на нѣмецкой языкѣ и озаглавленной: „О пропорціи, въ которой теплота соединяется съ химическими элементами", Германъ описалъ приборъ, основанный на указанномъ выше принципѣ. Мы приведемъ описаніе его со словъ автора, ибо эта первая попытка, сдѣланная въ Москвѣ, представляетъ несомнѣнно большой научный интересъ.

Приборъ Германа состоитъ изъ стекляннаго цилиндра *A* (рис. 13), на верхнемъ краю котораго утверждена мѣдная оправа; на эту оправу навинчивается мѣдная крышка, герметически

запирающая цилиндръ *A*. Сосудъ *A* наполняется смѣсью льда и воды; въ мѣдную крышку его ввинчивается тонкостѣнный латунный сосудъ *B*, погружающійся въ сосудъ *A* и окруженный, слѣдовательно, смѣсью льда и воды, наполняющей послѣдній. Черезъ ту же верхнюю крышку сосуда *A* проходитъ стеклянная трубка *C*, на которой нанесены дѣленія и которая предварительно прокалибрирована. Надавливая на поршень маленькаго цилиндра *D*, также утвержденнаго въ крышкѣ сосуда *A*, можно поднять воду въ калибрированной трубкѣ и установить ее на требуемомъ дѣленіи этой послѣдней; на этомъ дѣленіи она будетъ оставаться неизмѣнно до тѣхъ поръ, пока въ сосудѣ *A* не начнется таяніе льда. Во избѣжаніе вліянія наружнаго тепла весь приборъ помѣщается въ большой чанъ, въ которомъ со всѣхъ сторонъ окружается льдомъ.

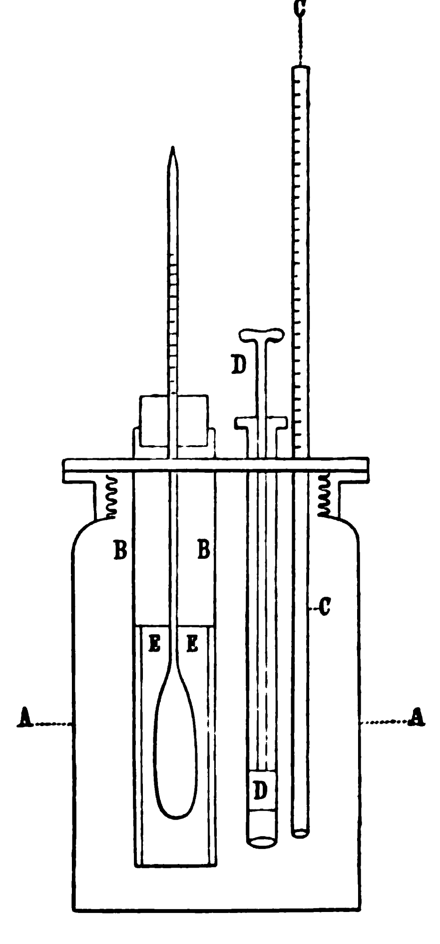


Рис. 13.

Для произведенія опыта, сосудъ *E*, наполненный извѣстнымъ количествомъ изслѣдуемаго вещества, нагрѣвается до опредѣленной температуры, показываемой термометромъ, вставленнымъ въ вещество. Затѣмъ быстро переносится изъ нагрѣвательнаго прибора и вставляется въ цилиндръ *B*, въ которомъ веществу даютъ охладиться до нулевой температуры. Дѣйствіемъ теплоты, испускаемой сосудомъ *E* съ веществомъ, часть льда въ сосудѣ *A* плавится, вслѣдствіе чего общій объемъ воды и льда, наполняющихъ сосудъ *A*, уменьшается и уровень воды въ трубкѣ *C* понижается. Зная объемъ части трубки, на которой произошло это пониженіе, а слѣдовательно, и измѣненіе объема, происшедшее отъ таянія льда, Германъ имѣлъ всѣ данныя для опредѣленія количества тепла, выдѣленнаго во время опыта.

Въ 1847 году знаменитый англійскій астрономъ Гершель, оче-

видно не зная о работѣ Германа, указалъ на методъ опредѣленія теплоемкости, основанный также на измѣненіи, которое претерпѣваетъ объемъ смѣси воды и льда, вслѣдствіе таянія части послѣдняго.

Гершель говоритъ слѣдующее: „Если мы будемъ измѣрять то измѣненіе объема, которое претерпѣваетъ общая масса льда и воды вслѣдствіе таянія части льда, происходящаго отъ дѣйствія введеннаго въ приборъ источника тепла, то точность получаемыхъ результатовъ не можетъ имѣть иного предѣла, какъ тотъ, который представляетъ измѣреніе объема, занимаемаго водою и льдомъ до и послѣ опыта“. Онъ предлагаетъ устроить приборъ такимъ образомъ, чтобы смѣсь воды и льда была заключена въ сосудѣ, вполнѣ ими наполненномъ; въ верхней части этого сосуда должна быть утверждена стеклянная трубка, открытая съ обоихъ концовъ. На трубкѣ этой должны быть нанесены дѣленія и черта О, до которой долженъ быть доведенъ уровень воды сосуда дѣйствіемъ надавливающаго на нее винта. Трубка эта должна быть калибрирована. Внутри сосуда, содержащаго воду и ледъ, должна быть устроена камера, сообщающаяся съ наружнымъ воздухомъ посредствомъ узкаго канала, запертаго пробкою, дурно проводящею тепло: въ камеру эту вводятъ изслѣдуемый источникъ тепла и измѣряютъ пониженіе уровня воды въ калибрированной трубкѣ. Весь приборъ помѣщается въ смѣсь воды и льда для того, чтобы во время опыта ему не сообщалось тепла изъ внѣшней среды. Какъ видно изъ сказаннаго, приборъ Гершеля, основанный на одной и той же мысли, какъ и приборъ Германа, весьма сходенъ съ нимъ даже въ подробностяхъ и долженъ имѣть тѣ же недостатки, какъ и послѣдній. На недостатки эти указалъ Бунзенъ, котораго мы и должны считать истиннымъ изобрѣтателемъ ледяного калориметра, какъ точнаго измѣрительнаго прибора.

Бунзену, очевидно, не были извѣстны работы его предшественниковъ, Германа и Гершеля. Впослѣдствіи, когда онъ уже описалъ предложенный имъ приборъ, ему было указано на труды послѣднихъ; ознакомившись съ ними, онъ сдѣлалъ относительно ихъ нѣсколько критическихъ замѣчаній, сущность которыхъ состоитъ въ слѣдующемъ.

Какъ мы увидимъ далѣе, въ приборѣ Бунзена изслѣдуемый источникъ тепла производитъ соотвѣтствующее таяніе, отдавая свою теплоту исключительно сплошной массѣ чистаго льда, его

окружающаго; измѣряется измѣненіе объема, происходящее отъ этого. Въ приборахъ же Германа и Гершеля тепло, передаваемое смѣси льда и воды, идетъ частью на таяніе льда, а частью черезъ воду передается внѣшней средѣ и теряется для опыта. Эта потеря тепла должна быть весьма значительна, ибо для уравненія температуры тѣлъ, нагрѣтыхъ до 100°, съ температурой калориметра, т.-е. для охлажденія ихъ до 0°, потребно довольно долгое время, особенно, когда тѣло дурно проводитъ тепло.

Ледяной калориметръ Бунзена.

Въ своемъ первомъ мемуарѣ (Pog. Annalen., т. 134) Бунзенъ даетъ слѣдующее описаніе своего прибора въ собранномъ видѣ. Онъ состоитъ изъ внутренней тонкостѣнной стеклянной трубки *a* (рис. 14), впаянной въ цилиндрическій стеклянный сосудъ *b*; къ нижней части послѣдняго припаяна загнутая вверхъ стеклянная трубка *c*, въ верхней части которой помощью мастики утверждена стальная оправа *d*. Внутренняя трубка *a* при опытѣ наполняется отъ α до μ, а наружный сосудъ отъ β до λ водою, которую долгое время кипятятъ подъ уменьшеннымъ давленіемъ, для удаленія всего находящагося въ ней воздуха; нижняя же часть сосуда *b* и трубка *c* вплоть до желѣзной оправы наполняется ртутью, которую предварительно также освобождаютъ кипяченіемъ отъ заключающагося въ ней воздуха. Вокругъ внутренней трубки *a* образуютъ слой льда, вполнѣ ее охватывающій, и помѣщаютъ затѣмъ весь приборъ въ большой чанъ, наполненный чистымъ снѣгомъ. Помощью пробки укрѣпляютъ въ желѣзной оправѣ стеклянную горизонтальную трубку *s* съ дѣленіями, тщательно прокалибрированную.

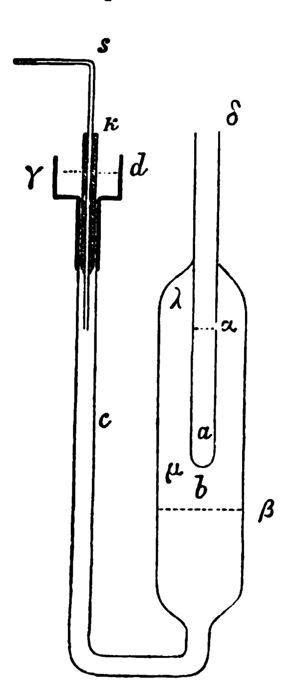


Рис. 14.

При производствѣ опыта, изслѣдуемое тѣло, нагрѣтое до опредѣленной температуры, быстро погружаютъ въ воду, наполняющую внутренность трубки *a*, и затѣмъ немедленно запираютъ верхнее отверстіе этой послѣдней пробкою, дурно проводящею тепло. Дѣйствіемъ тепла, выдѣляемаго изслѣдуемымъ тѣломъ,

часть льда, окружающаго сплошнымъ слоемъ трубку a, таетъ, общій объемъ, занимаемый водой и льдомъ, вслѣдствіе этого уменьшается, и ртуть, наполняющая калиброванную трубку, отходитъ по ней назадъ. Для вычисленія въ калоріяхъ количества тепла, соотвѣтствующаго наблюденному при опытѣ передвиженію ртути въ калиброванной трубкѣ, поступаютъ слѣдующимъ образомъ. Пусть столбъ ртути, измѣренный въ калиброванной трубкѣ при температурѣ t и выражаемый числомъ дѣленій N (исправленнымъ соотвѣтственно калибраціонной таблицѣ трубки), вѣситъ g граммовъ; если назовемъ удѣльный вѣсъ ртути при 0° черезъ S_q, а коэффиціентъ расширенія ея—a, то исправленный объемъ одного дѣленія трубки выразится черезъ: $v = \frac{g(1+at)}{S_q N}$; такъ, напр., для прибора, первоначально устроеннаго Бунзеномъ, имѣлись слѣдующія данныя: $g = 0{,}5326$ граммъ, $a = 0{,}0001815$, $t = 9°$, $S_q = 13{,}596$, $N = 507{,}4$, откуда v, т.-е. объемъ одного дѣленія трубки: $= 0{,}00007733$ куб. сант. Положимъ, что при данномъ опытѣ ртуть отошла назадъ на n дѣленій; объемъ, на который уменьшился при этомъ общій объемъ льда и воды калориметръ $= nv = m$ куб. сант. Если S_w— уд. вѣсъ воды, S_e—уд. вѣсъ льда при нулевой температурѣ, x— искомый вѣсъ расплавленнаго льда, то уменьшеніе объема выразится черезъ $x\left(\frac{1}{S_e} - \frac{1}{S_w}\right) = nv$, откуда $x = \frac{nv}{\frac{1}{S_e} - \frac{1}{S_w}} =$

$$= \frac{nv}{\frac{S_w - S_e}{S_e\, S_w}} = \frac{S_e \,.\, S_w}{S_w - S_e}\, nv.$$

Такъ какъ по опытамъ Розетти удѣльн. вѣсъ воды при 0°, т.-е. $S_w = 0{,}999874$, а по опытамъ Бунзена $S_e = 0{,}91674$, то находимъ: $x = 11{,}0262\ nv$, а количество льда, растаявшаго при уменьшеніи объема на 1 дѣленіе $= \frac{x}{n} = 11{,}0262\ v$. Вставляя въ это выраженіе для x, $v = 0{,}00007733$; находимъ: $x = \frac{nv \,.\, S_e\, S_w}{S_w - S_e} =$ $= 0{,}00085257\ n$. Эта величина представляетъ тотъ вѣсъ льда, который расплавляется при движеніи ртути въ капиллярной трубкѣ Бунзена на n дѣленій; вѣсъ льда, соотвѣтствующій одному дѣленію того прибора, который употреблялъ Бунзенъ, $\frac{x}{n}$ былъ равенъ $= 0{,}00085257$ гр. Если скрытую теплоту плавленія льда назовемъ черезъ E, то одному дѣленію шкалы будетъ соотвѣт-

ствовать количество тепла $\frac{xE}{n}$, а — n дѣленіямъ шкалы, $\omega = xE$. Бунзенъ весьма точными опытами опредѣлилъ скрытую теплоту плавленія льда и нашелъ $E = 80{,}025$, откуда $\omega = 0{,}068227\,n$ калоріямъ.

Въ ледяномъ калориметрѣ, устроенномъ Бунзеномъ, ледяной цилиндръ, окружающій трубку *a*, вѣсилъ обыкновенно отъ 40 до 50 гр.; при каждомъ опытѣ расплавлялось около 0,35 гр. льда, соотвѣтствовавшихъ движенію назадъ столба ртути въ калибрированной трубкѣ на 400 дѣленій. Изъ чиселъ этихъ видно, что съ устроеннымъ однажды приборомъ можно произвести послѣдовательно болѣе ста калориметрическихъ опредѣленій и слѣдовательно, употреблять приборъ въ теченіе многихъ недѣль при соблюденіи лишь одного условія—ежедневной замѣны льда, или снѣга, окружающаго снаружи приборъ, свѣжимъ.

Для образованія ледяного цилиндра вокрукъ тубки *a*, Бунзенъ употребляетъ охлажденный до — 10° алкоголь, который онъ съ помощью особаго приспособленія пропускаетъ черезъ внутренную трубку, поддерживая въ ней температуру=—10° Образованіе льда удобно наблюдать, помѣстивъ приборъ въ стеклянный сосудъ, наполненный водой, содержащей большіе куски льда, при этомъ представляется нѣсколько интересныхъ особенностей: отъ дѣйствія охлажденнаго алкоголя, температура воды, наполняющей внутренность калориметра, постепенно понижается, она переохлаждается значительно ниже 0°; это переохлажденіе воды нельзя преодолѣть, даже приводя приборъ въ сотрясеніе. Когда, наконецъ, температура воды калориметра станетъ значительно ниже точки 0°, то происходитъ мгновенное образованіе льда, распространяющагося въ нѣсколько секундъ отъ частей прибора, обозначенныхъ буквой λ до β. Въ это время вода во всемъ сосудѣ принимаетъ мутно-молочный видъ, вслѣдствіе образованія въ ней мелкихъ кристалловъ льда, вода же отъ β до уровня ртути, въ нижней части прибора, остается незамороженной. Только по наступленіи этихъ явленій, начинается при дальнѣйшемъ охлажденіи, образованіе сплошного льда вокругъ внутренняго сосуда калориметра, которое продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока толщина его не достигнетъ приблизительно 10 мм. Часть льда ниже μ имѣетъ видъ совершенно правильнаго аморфнаго полушарія, прозрачнаго, какъ чистый

кристаллъ, часть же льда выше μ до λ кажется не вполнѣ прозрачною, какъ будто составленною изъ грубыхъ волоконъ. Если дать прибору постоять нѣсколько дней въ снѣгу, то волокнистое строеніе этой части льда совершенно исчезаетъ и ледяная масса между μ и λ кажется какъ бы состоящей изъ прозрачныхъ шариковъ.

Бунзенъ тщательно изслѣдовалъ ходъ своего прибора и замѣтилъ, что, для правильности его, онъ долженъ быть окруженъ совершенно чистымъ снѣгомъ; малѣйшая примѣсь, находящаяся въ послѣднемъ, ведетъ къ пониженію температуры его таянія, а слѣдовательно, къ увеличенію ледяного цилиндра и передвиженію впередъ ртути въ капилярной трубкѣ *s*; а такъ какъ движеніе это различно при различныхъ количествахъ примѣсей, находящихся въ снѣгу, то, очевидно, что ходъ калориметра можетъ быть правиленъ только при отсутствіи всякихъ примѣсей въ окружающемъ его снѣгу. Во внутреннюю трубку *a* прибора наливается перегнанная вода до *a* и верхнее отверстіе ея запирается каучуковой пробкой; вода, находящаяся въ трубкѣ *a*, принимаетъ нулевую температуру. Приборъ не можетъ быть употребленъ для опыта немедленно послѣ образованія ледяного цилиндра, ибо ледъ, составляющій его, имѣетъ въ это время температуру ниже 0°, вслѣдствіе чего въ теченіе нѣкотораго времени толщина цилиндра продолжаетъ увеличиваться; лучшее время для производства опытовъ то, когда между ледянымъ цилиндромъ и стѣнками внутренняго сосуда *a* образовался тонкій слой воды, препятствующій давленію льда на внутреннія стѣнки сосуда.

Передъ опытомъ, вдавливая пробку, черезъ которую проходитъ калибрированная трубка, приводятъ ртуть въ этой трубкѣ къ нѣкоторому опредѣленному положенію и останавливаютъ ее на одномъ изъ дѣленій части шкалы, наиболѣе удаленномъ отъ калориметра. Если столбъ ртути слишкомъ подвинулся впередъ, то погружаютъ въ воду, наполняющую сосудъ *a*, кусочекъ мѣди, подвѣшенный на нити и предварительно нагрѣтый рукою; такимъ образомъ производятъ нѣкоторое таяніе льда и, вслѣдствіе этого, движеніе назадъ ртути въ капилярной трубкѣ. Чтобы дать понятіе о чувствительности своего прибора, Бунзенъ приводитъ слѣдующій примѣръ: если опустить въ воду, наполняющую внутренній сосудъ *a* (вѣсъ которой приблизительно =20 гр., а температура 0°) кусочекъ мѣди вѣсомъ около 0,4

грамма, нагрѣтый до 37°, то на показаніи термометра, вставленнаго въ то же самое количество воды, вліяніе введеннаго такимъ образомъ тепла выразится поднятіемъ температуры лишь на 0,07 градуса; въ описанномъ же калориметрѣ столбъ ртути въ капилярной трубкѣ отодвинется, отъ дѣйствія этого нагрѣва, на 20 дѣленій шкалы, изъ которыхъ каждое имѣетъ длину, равную 2 мм., и можетъ быть легко отсчитано съ точностью $\frac{1}{10}$ дѣленія т.-е. $\frac{1}{200}$ всего дѣйствія нагрѣва. Изъ этого примѣра видно, насколько опредѣленія съ помощью ледяного калориметра точнѣе тѣхъ, которыя производятся обыкновеннымъ способомъ смѣшенія. Бунзенъ замѣчаетъ, что отсчитываніе ртути въ капилярной трубкѣ лучше всего производить помощью зрительной трубы, вертикально надъ ней установленной, которую можно передвигать по особой направляющей металлической линейкѣ. Такъ какъ капилярная трубка, служащая для отсчитываній, имѣетъ весьма малый діаметръ, то надо передъ отсчитываніемъ, для преодолѣнія дѣйствія капилярности, слегка постукивать по ней и продолжать это до тѣхъ поръ, пока ртуть не перестанетъ двигаться. Бунзенъ замѣтилъ, что конецъ столба ртути въ капилярной трубкѣ никогда не остается совершенно неподвижнымъ. Если снѣгъ, окружающій калориметръ, не совсѣмъ чистъ, то большею частью наблюдается движеніе ртути впередъ, вслѣдствіе увеличенія внутренняго ледяного цилиндра; когда же снѣгъ совершенно чистъ, то замѣчается нѣкоторое движеніе назадъ ртути въ капилярѣ; Бунзенъ для объясненія послѣдняго явленія принималъ, что ледъ, окружающій внутренность трубки *a* калориметра, постепенно переходитъ на новое аллотропическое состояніе, измѣняясь при этомъ въ объемѣ. Новѣйшіе изслѣдователи нашли причину этого явленія, зависящаго отъ того, что ледяной цилиндръ въ калориметрѣ находится не при атмосферномъ давленіи, а при давленіи, превышающемъ атмосферное на высоту столба ртути, равную разности уровней между капилярной трубкой и поверхностью ртути въ нижней части калориметра; изъ механической же теоріи тепла извѣстно, что съ увеличеніемъ давленія, температура таянія льда понижается, и слѣдовательно, при нулевой температурѣ, которую имѣетъ калориметръ, таяніе это уже ощутительно и выражается передвиженіемъ назадъ ртути въ капилярѣ. Бунзенъ замѣтилъ, что

передвиженіе столба ртути происходитъ пропорціонально времени, что даетъ возможность элиминировать, при вычисленіи опыта, погрѣшность, отъ этого происходящую. Съ этой цѣлью наблюдаютъ положеніе конца столба ртути въ капилярѣ въ данный моментъ и повторяютъ наблюденіе черезъ m_0 минутъ; если въ это время конецъ столба ртути передвинулся на τ_0 дѣленій, то въ каждую минуту онъ передвигался на $\frac{\tau_0}{m_0}$; далѣе наблюдаютъ положеніе столба ртути въ моментъ погруженія въ приборъ изслѣдуемаго нагрѣтаго тѣла; пусть въ моментъ M_0 положеніе это будетъ Θ_0; черезъ часъ повторяютъ оба наблюденія, опредѣляютъ положеніе столба ртути въ моментъ M_1 и находятъ для него величину Θ_1; далѣе опять наблюдаютъ передвиженіе столба ртути; пусть въ одну минуту передвиженіе это послѣ погруженія въ калориметръ нагрѣтаго тѣла будетъ равнымъ $\frac{\tau_1}{m_1}$; средняя величина передвиженія столба ртути въ одну минуту, до и послѣ опыта, можетъ быть безъ замѣтной погрѣшности принята за то передвиженіе, которому столбъ ртути подвергался въ самое время опыта, въ теченіе каждой минуты, отъ дѣйствія самаго прибора; величина эта равна $\frac{1}{2}\left(\frac{\tau_0}{m_0}+\frac{\tau_1}{m_1}\right)$; а такъ какъ опытъ продолжается $M_1—M_0$ минутъ, то передвиженіе столба ртути, происходящее отъ этой причины въ теченіе всего опыта, будетъ$=(M_1-M_0)\,\frac{1}{2}\left(\frac{\tau_0}{m_0}+\frac{\tau_1}{m_1}\right)$. Эту величину надо ввести поправкой въ величину наблюденнаго во время опыта передвиженія ртути; поправка эта вводится со знакомъ минусъ въ томъ случаѣ, когда передвиженіе столба ртути, зависящее отъ самаго прибора, происходитъ назадъ. Въ противномъ случаѣ, когда движеніе столба ртути внѣ опыта происходитъ впередъ, т.-е. когда въ приборѣ образуется новый ледъ, поправка вводится со знакомъ плюсъ.

Описанный приборъ можетъ служить для различныхъ калориметрическихъ опредѣленій, напр., теплоемкости, скрытой теплоты испаренія жидкостей съ низкой температурой кипѣнія, теплоты горѣнія газовъ и т. д. При всякомъ введеніи тепла въ калориметъ нужно соблюдать слѣдующее основное правило. Количество тепла, передаваемаго при опытѣ калориметру, должно быть разсчитано такимъ образомъ, чтобы верхній слой воды,

налитой во внутренній сосудъ *a*, имѣлъ температуру 0°, ибо въ противномъ случаѣ будетъ всегда происходить нѣкоторая потеря тепла черезъ лучеиспусканіе поверхности воды, наполняющей внутренній цилиндръ калориметра.

При употребленіи ледяного калориметра начинаютъ съ того, что опредѣляютъ для даннаго прибора число дѣленій шкалы, сотвѣтствующее одной калоріи (см. стр. 135). На полученное такимъ образомъ число дѣленій W_w раздѣляютъ то число ихъ, на которое при опытѣ ртуть отодвинулась назадъ.

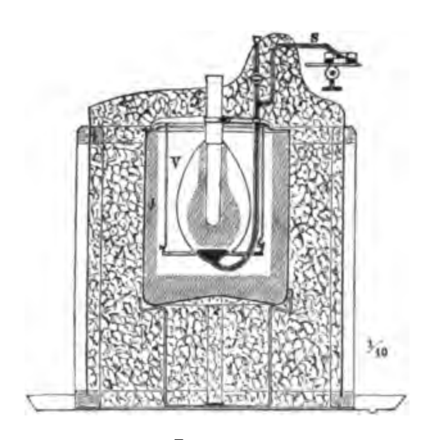
Главное преимущество ледяного калориметра, передъ другими калориметрическими методами, состоитъ въ большой чувствительности, дающей возможность измѣрять весьма малыя количества тепла, а также и въ большой точности его, ибо при соблюденіи указанной выше предосторожности, все тепло, отдаваемое изслѣдуемымъ источникомъ тепла, употребляется на таяніе льда, а также и въ томъ, что съ помощью его можно измѣрять тепло, выдѣляемое при реакціяхъ, медленно протекающихъ, ибо при употребленіи его внѣшняя среда не имѣетъ вліянія на количество выдѣляемаго тепла, такъ какъ не происходитъ обмѣна тепла между ею и калориметромъ; поправка же на ходъ ртути въ капилярѣ опредѣляется непосредственно наблюденіями и вообще при хорошей установкѣ прибора бываетъ незначительной.

Описанный нами первоначальный калориметръ Бунзена представляетъ много существенныхъ неудобствъ, изъ которыхъ главное то, что, при употребленіи его, надо располагать огромнымъ количествомъ совершенно чистаго снѣга или льда, добыть которое часто невозможно; неудобство это было причиною того, что весьма скоро послѣ работы Бунзена появились попытки улучшить изобрѣтенный имъ приборъ.

Ледяной калориметръ Шуллера и Варта.

Въ 1877 году во второмъ томѣ „Wiedemanns Annalen“ была напечатана работа этихъ ученыхъ, опредѣлившихъ, посредствомъ ледяного калориметра, теплоту горѣнія водорода въ кислородѣ. При исполненіи этой работы имъ потребовалось значительно измѣнить первоначальный приборъ Бунзена. Не располагая большими количествами чистаго льда, Шуллеръ и Варта помѣщали свой ледяной калориметръ *v* не прямо въ снѣгъ или ледъ, а въ металлическій сосудъ *j* (рис. 15), наполнен-

ный перегнанной водою. На стѣнкахъ и на днѣ этого сосуда, до помѣщенія въ него калориметра образуютъ слой льда толщиной въ 2—3 сант. Послѣ введенія въ него калориметра, поверхность воды сосуда закрывается слоемъ струганнаго льда, образованнаго изъ перегнанной воды. Сосудъ этотъ, съ помѣщеннымъ въ немъ калориметромъ, герметически запирается металлической крышкой, въ которой сдѣланы два отверстія: одно для пропусканія трубки, составляющей продолженіе внутренняго сосуда калориметра, а другое для вертикальной боковой трубочки, ведущей къ измѣрительному прибору. Для герметичности запора, между крышкой и флянцами сосуда зажимается каучуковое кольцо; отверстія, черезъ которыя проходятъ трубки, запираются каучуковыми пробками и плотно обматываются ка-



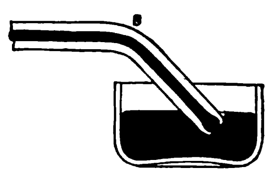


Рис. 15.

учуковыми лентами, такъ что снаружи ничто въ сосудъ проникнуть не можетъ. Устроенный такимъ образомъ сосудъ, съ вставленнымъ въ него калориметромъ, помѣщается въ большой деревянный чанъ и окружается со всѣхъ сторонъ, т.-е. снизу, съ боковъ и даже сверху, толстымъ слоемъ обыкновеннаго льда толченаго, или въ видѣ кусковъ; при этихъ условіяхъ, нечистоты, могущія быть въ наружномъ льдѣ и понижающія температуру таянія его, не могутъ вліять на самый калориметръ; единственное дѣйствіе ихъ состоитъ въ увеличеніи толщины слоя льда въ металлическомъ сосудѣ. Для избѣжанія сдавливанія калориметра вслѣдствіе нарастанія этого льда, одинъ изъ насъ счелъ нужнымъ дѣлать въ металлической крышкѣ третье отверстіе, запираемое каучуковой пробкой со стеклянной трубкой. Полагаемъ, что Шуллеръ и Варта также пользовались подобнымъ приспособленіемъ, хотя въ своей статьѣ и не упоминаютъ объ этой предосторожности. Когда ледяной калориметръ установленъ описаннымъ

образомъ, то вся забота о немъ ограничивается лишь возобновленіемъ два раза въ день наружнаго растаявшаго льда.

Шуллеръ и Варта нашли полезнымъ измѣнить измѣрительный приборъ, употреблявшійся Бунзеномъ. Они производили свои измѣренія не помощью капиллярной трубки, а взвѣшивая количество ртути, втянутой при опытѣ въ калориметръ. Съ этой цѣлью, вмѣсто капилярной трубки, калориметръ былъ снабженъ изогнутой стеклянной трубкой, конецъ которой погружался въ чашечку, наполненную ртутью и взвѣшиваемую; очевидно, что въ то время, когда чашечка взвѣшивается, конецъ трубки калориметра долженъ быть погруженъ въ другую чашечку, тоже наполненную ртутью и взвѣшенную, и что, слѣдовательно, надобно всегда работать съ двумя чашечками. Шуллеръ и Варта употребляли для этой цѣли приборъ, изображенный на рис. 15, фиг. 2. Можно было бы ожидать, что въ то время, когда конецъ трубки вынимается изъ одной чашечки и подъ него подставляется другая, ртуть въ капилярной трубкѣ отойдетъ немного назадъ, какъ бы быстро замѣна чашекъ ни производилась, и что вслѣдствіе этого, прикосновеніе между ртутью, находящейся въ трубкѣ и въ чашечкѣ, станетъ невозможнымъ. Шуллеру и Варта удалось избѣгнуть этой опасности, приготовляя особымъ образомъ отверстіе конца трубки, которое должно погружаться въ ртуть чашечки. Для образованія этого отверстія конецъ капиллярной трубочки сперва запаиваютъ наглухо и оплавливаніемъ придаютъ ему совершенно правильную полусферическую форму; при этомъ и самый капилярный каналъ трубки при концѣ расширяется, образуя небольшую шаровидную камеру. Образованный такимъ образомъ конецъ трубки осторожно отшлифовываютъ перпендикулярно къ оси, сперва на грубомъ, а подъ конецъ на самомъ тонкомъ точилѣ, пока не появится отверстіе. Для того, чтобы слѣдить за образованіемъ его, трубочку наполняютъ какою-нибудь окрашенною жидкостью; осторожнымъ шлифованіемъ отверстіе это доводятъ до діаметра не болѣе $^1/_2$ мм. При удаленіи изъ чашечки конца трубки, такимъ образомъ приготовленной, ртуть въ ней отходитъ до плоскости, образованной при шлифованіи, и задерживается здѣсь въ видѣ небольшого выдающагося мениска, а при новомъ погруженіи въ ртуть другой чашечки, при достаточно быстрой замѣнѣ ея, прикосновеніе между ртутью трубки и чашечки возобновляется, чему также способствуетъ слабое постукиваніе по трубочкѣ паль-

цемъ. Количество ртути, втянутой приборомъ во время опыта, должно быть исправлено на собственный ходъ калориметра внѣ опыта, ибо какъ въ первоначальномъ калориметрѣ Бунзена, такъ и въ приборѣ Шуллера и Варта происходитъ постоянно нѣкоторое таяніе льда, зависящее отъ того, что ледъ въ приборѣ находится не при одномъ только атмосферномъ давленіи, но сверхъ того еще подъ давленіемъ столба ртути, высота котораго равна разности уровней ртути въ нижней части калориметра и въ чашечкѣ, изъ которой она втягивается. Это объясненіе постояннаго таянія льда въ ледяномъ калориметрѣ было дано впервые Шуллеромъ и Варта и, какъ увидимъ далѣе, повело къ существенному улучшенію ледяного калориметра.

Количество граммовъ ртути, соотвѣтствующее 100 *cal.*, было найдено разными наблюдателями нѣсколько различнымъ. Такъ, Бунзенъ нашелъ его = 15,41 грам. Шуллеръ и Варта = 15,442, Вельтенъ = 15,475 (см. статью о калоріи).

Разсматривая измѣненія, сдѣланныя въ калориметрѣ Бунзена Шуллеромъ и Варта, надобно признать весьма цѣлесообразнымъ помѣщеніе калориметра не прямо въ ледъ, а въ замкнутый сосудъ, наполненный перегнанной водою нулевой температуры, причемъ не требуется болѣе огромныхъ количествъ совершенно чистаго льда, или снѣга, а для питанія прибора можетъ служить обыкновенный ледъ, который зимою легко имѣть въ большихъ количествахъ. Что же касается до замѣны отсчитываній по калиброванной трубкѣ взвѣшиваніемъ втянутой въ калориметръ ртути, то при послѣднемъ способѣ, конечно, точность наблюденій увеличивается, но зато они крайне усложняются, требуя часто повторенныхъ точныхъ взвѣшиваній. Если производить отсчитываніе тщательно калиброванной трубки помощью вертикально поставленной надъ нею зрительной трубы, то получается точность весьма достаточная, сравнительно съ другими источниками погрѣшности этого рода опытовъ. Замедленіе хода ртути въ трубкѣ, вслѣдствіе капилярности, на которое обыкновенно указываютъ какъ на существенный недостатокъ способа измѣренія, предложеннаго Бунзеномъ, устраняется, какъ то дѣлалъ самъ Бунзенъ, постукиваніемъ по трубкѣ; во всякомъ случаѣ точность результатовъ, полученныхъ Бунзеномъ и впослѣдствіи Шапюи при употребленіи калиброванной трубки, говоритъ въ пользу этого способа. Впрочемъ, о сравненіи этихъ двухъ измѣрительныхъ методовъ будетъ подробно сказано далѣе.

Ледяной калориметръ Дидерици.

Приборъ, который употреблялъ Дидерици, отличается отъ обыкновеннаго ледяного калориметра большими размѣрами: внутренній сосудъ его имѣетъ длину, равную 20 сант. Трубка S (рис. 16), черезъ которую всасывается ртуть въ калориметръ, притерта къ боковой вертикальной трубкѣ его; шлифъ между обѣими трубками окруженъ маленькой чашечкой и залитъ ртутью. Предосторожности, принятыя этимъ ученымъ для предохраненія калориметра отъ доступа внѣшняго воздуха, видны изъ приложеннаго схематическаго рис. 16: K_1 представляетъ деревянный ящикъ, наполненный льдомъ, въ который вставляется фарфоровый сосудъ P, наполненный чистой перегнанной водою, частью замороженною по стѣнкамъ; въ эту воду помѣщается ледяной калориметръ. Надъ ящикомъ K_1 устанавливается другой ящикъ, K_2, также наполненный льдомъ, въ которомъ надъ сосудомъ P оставлено пустое пространство L, такъ что калориметръ со всѣхъ сторонъ окруженъ средой нулевой температуры внизу и съ боковъ — перегнанной водою, а сверху воздухомъ — также нулевой температуры; черезъ ящикъ K_2 проведена трубка S. Показаніе калориметра, такимъ образомъ совершенно гарантированнаго отъ притока тепла извнѣ, зависитъ только отъ того давленія, подъ которымъ находится ледъ, окружающій внутренній сосудъ его. Для устраненія этого давленія, конецъ трубки S, находящійся внѣ калориметра, сгибается внизъ и опускается приблизительно до того уровня, на которомъ находится ртуть внутри калориметра; но этой грубой установки недостаточно. Дидерици наблюдалъ, что въ его калориметрѣ, при раз-

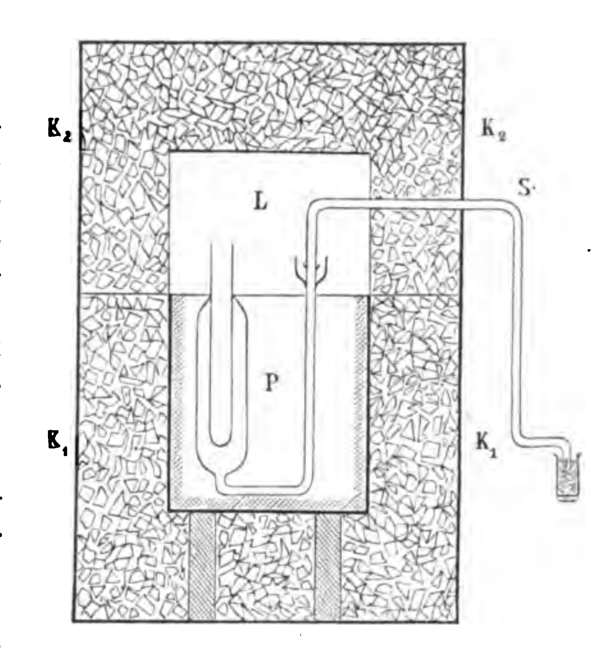


Рис. 16.

ности уровней ртути въ 1 милл., происходитъ таяніе 1 миллигр. льда въ 1 часъ. Поэтому, послѣ первой грубой установки, онъ точно опредѣляетъ количество ртути, втягиваемой въ часъ въ калориметръ, затѣмъ разбираетъ приборъ и измѣняетъ, соотвѣтственно этому, длину трубки S. При правильной установкѣ чашечки и надлежащей длинѣ трубки S Дидерици достигаетъ того, что въ его калориметрѣ не происходитъ ни таянія, ни замерзанія льда, до тѣхъ поръ, пока перегнанная вода, окружающая его, остается совершенно чистою; но при малѣйшей нечистотѣ, въ нее проникающей, немедленно начинается замерзаніе. Поэтому Дидерици и считаетъ необходимымъ приготовлять сосудъ P изъ стекла, или фарфора (по нашему мнѣнію—преимущественно изъ фарфора, ибо всякаго рода стекло болѣе или менѣе растворяется въ водѣ), ибо при употребленіи металлическаго сосуда всегда со временемъ образуются окислы, вслѣдствіе чего приборъ перестаетъ дѣйствовать правильно. Въ послѣднее время Дидерици сдѣлалъ одно только измѣненіе въ своемъ приборѣ, а именно — онъ помѣщаетъ ящики K_1 и K_2, наполненные льдомъ, въ большой чанъ, также наполненный льдомъ; при этомъ не такъ часто приходится касаться льда, содержащагося во внутреннихъ ящикахъ, и представляется менѣе опасности пошатнуть сосудъ P и помѣщенный въ немъ калориметръ.

Ледяной калориметръ Боиса.

Уже въ 1887 году англійскій физикъ Боисъ (Boys) *) указалъ на то обстоятельство, что ледяной калориметръ, будучи погруженъ въ перегнанную воду, содержащую ледъ, находится въ средѣ, сравнительно хорошо проводящей тепло, и что, слѣдовательно, при малѣйшей разности температуръ происходитъ обмѣнъ тепла между нимъ и этою средой; къ тому же и малѣйшая примѣсь нечистоты въ наружномъ льдѣ ведетъ за собой колебаніе въ показаніи калориметра. Поэтому Боисъ совѣтуетъ помѣщать ледяной калориметръ не въ воду, а окружать его воздухомъ нулевой температуры; для этого стеклянный сосудъ, въ который помѣщается собственно калориметръ и который обыкновенно наполняется чистою водой нулевой температуры, при его опытахъ оставляется пустымъ; онъ плотно закрытъ каучуковой крышкой, въ которой сдѣланы три отверстія: черезъ

*) Philos. Mag. (5) 21, p. 214.

одно изъ нихъ проходитъ трубка, составляющая продолженіе внутренняго сосуда калориметра, черезъ другое — боковая трубка, идущая къ измѣрительному прибору (у Боиса для этого служитъ капиллярная трубка), и черезъ третье — трубка, снабженная краномъ, помощью которой сосудъ легко наполнить водою нулевой температуры и затѣмъ воду эту вновь удалить; это дѣлается съ цѣлью быстро довести калориметръ до нулевой температуры. При этомъ приспособленіи, трубка, составляющая продолженіе внутренняго сосуда калориметра, должна быть гораздо длиннѣе, нежели при обыкновенной формѣ (раза въ три), дабы затруднить доступъ внѣшняго тепла въ эту часть калориметра. Пустой сосудъ съ калориметромъ Боисъ предлагаетъ помѣщать непосредственно въ ледъ (чистый ледъ норвежскихъ ледниковъ). Боисъ сравнивалъ движеніе ртути въ капиллярной трубкѣ при двухъ условіяхъ: при помѣщеніи калориметра непосредственно въ ледъ этихъ ледниковъ и при помѣщеніи его предварительно въ стеклянный сосудъ, наполненный воздухомъ, причемъ сосудъ этотъ былъ окруженъ со всѣхъ сторонъ льдомъ; наблюдатель этотъ нашелъ, что передвиженіе ртути въ капиллярной трубкѣ почти въ 7 разъ менѣе во второмъ случаѣ, нежели въ первомъ: при этомъ онъ имѣлъ возможность работать въ комнатѣ, температура которой доходила до 23°.

Приготовленіе калориметра къ опыту и установка, нами принятая.

Прежде чѣмъ перейти къ описанію той установки ледяного калориметра, на которой мы остановились въ нашей лабораторіи, послѣ многолѣтнихъ испытаній весьма различныхъ установокъ, мы опишемъ здѣсь пріемы сборки самого калориметра, примѣнимые для всякаго рода установокъ его.

Сборку самого ледяного калориметра начинаютъ съ того, что испытываютъ, вполнѣ ли пригнанъ шлифъ боковой трубки къ шлифу капиллярной трубки съ дѣленіями, или того капилляра, посредствомъ котораго ртуть должна всасываться въ приборъ во время опыта (способъ Шуллера и Варта). Всѣ эти части должны быть примѣрены, равно какъ примѣрены и пригнаны тѣ зажимы и поддержки, которыя будутъ удерживать при установкѣ ледяной калориметръ внутри оболочки того, или другого вида. Когда все это сдѣлано, то приступаютъ прежде

всего къ промывкѣ внутренности калориметрическаго сосуда. Для этого помощью небольшой воронки, оттянутой внизу въ тонкую длинную трубочку, вливаютъ черезъ боковую трубку внутрь сосуда немного дымящейся азотной кислоты. Наклоненіемъ прибора даютъ этой кислотѣ смочить возможно полно всѣ внутреннія стѣнки калориметра и затѣмъ выливаютъ ее. Послѣ этой операціи многократно промываютъ приборъ сперва обыкновенной, а потомъ дистиллированной водой. При промывкахъ удобно пользоваться тѣмъ же приспособленіемъ, которое служитъ и для наполненія калориметра перегнанной водой. Приспособленіе это состоитъ въ слѣдующемъ. Въ толстостѣнную коническую колбу (см. рис. 17), имѣющую боковую отводную трубку (такія колбы существуютъ въ продажѣ и употребляются для фильтрованія подъ насосомъ), вставляется каучуковая пробка, сквозь которую до дна колбы идетъ стеклянная трубка. Послѣдняя оканчивается наверху каучуковой пробочкой, плотно входящей въ шлифъ боковой трубки перевернутаго калориметра. Калориметръ удерживается въ перевернутомъ положеніи помощью зажима, укрѣпленнаго на штативѣ. Въ колбу наливается дистиллированная вода. На боковую трубку этой колбы надѣвается толстостѣнный каучукъ, который идетъ черезъ предохранительную банку къ водяному насосу.

Фиг. 17.

Для того, чтобы наполнить водой калориметръ, пускаютъ въ ходъ насосъ, который разрѣжаетъ въ немъ воздухъ. Въ извѣстный моментъ насосъ запираютъ; тогда давленіе воздуха заставляетъ воду изъ колбы подыматься по трубкѣ и входить въ калориметръ. Предохранительная банка имѣетъ назначеніемъ препятствовать случайному проникновенію грязной воды изъ насоса. Наполнивъ калориметръ приблизительно на $^1/_2$, освобождаютъ зажимъ, вынимаютъ пробку изъ шлифа и, перевернувъ его такъ, чтобы онъ принялъ свое нормальное положеніе, нѣсколько разъ встряхиваютъ налитую въ него воду. Послѣ этого, держа его въ томъ же нормальномъ положеніи, вставляютъ въ шлифъ боковой трубки калориметра другую, заранѣе заготовленную каучуковую пробку со стеклянною трубочкой и сообщаютъ послѣднюю съ каучуковою трубкой того же водяного насоса (лучше также употреблять при этомъ предохранительный сосудъ) и пускаютъ въ ходъ этотъ послѣдній. Воздухъ, оставшійся въ калориметрѣ, расширяясь, выдавливаетъ черезъ боковую трубку всю налитую въ него воду, прогоняя ее или прямо въ насосъ, или въ предохранительный сосудъ, а отсюда въ насосъ. Помощью этого пріема какъ наполненіе, такъ и опоражниваніе ледяного калориметра совершается довольно быстро. Операцію промыванія повторяютъ по крайней мѣрѣ 10 разъ, послѣ чего можно быть вполнѣ увѣреннымъ въ томъ, что во внутреннемъ пространствѣ калориметра не осталось слѣдовъ азотной кислоты. Послѣ этого приступаютъ къ наполненію его водой. Это наполненіе нужно вести непосредственно послѣ промывки, и во всякомъ случаѣ не на другой день, ибо весьма важно, чтобы хорошая смачиваемость внутреннихъ стѣнокъ калориметра, произведенная промывкой азотной кислотой и водой не утратилась бы. Послѣднее обстоятельство, какъ намъ не разъ приходилось убѣждаться, ведетъ неизбѣжно къ тому, что инструментъ трескается во время кипяченія воды при его наполненіи. На это слѣдуетъ обращать особое вниманіе, и если будетъ замѣчено при послѣднихъ промывкахъ, что вода съ нѣкоторыхъ частей внутреннихъ стѣнокъ начинаетъ сбѣгать (признакъ потери смачиваемости, которая особенно легко утрачивается нѣкоторыми сортами стеколъ), то лучше подобный калориметръ и не пытаться наполнять, а вновь промыть его внутренность бóльшимъ количествомъ дымящейся (непремѣнно) азотной кислотой и повторить вновь десятикратную промывку его водой.

На основаніи сказаннаго одновременно съ началомъ промывки калориметра заготовляютъ воду предназначенною для наполненія его; для этого берутъ большую колбу, наполняютъ ее дистиллированной водой и кипитятъ послѣднюю для удаленія изъ нея всего раствореннаго воздуха. Затѣмъ давъ этой водѣ остыть градусовъ до 50°, наливаютъ ее въ коническую колбу, перевернутый калориметръ укрѣпляютъ въ штативъ, точно такъ же какъ это производилось при промывкѣ, и, дѣйствуя насосомъ, переводятъ часть теплой воды изъ колбы въ калориметръ (приблизительно наполняя его до $^1/_2$). Затѣмъ вновь приводятъ въ дѣйствіе насосъ возможно сильно и, поводя пламенемъ горѣлки по наружнымъ стѣнкамъ калориметра, приводятъ налитую въ него воду въ кипѣніе при уменьшенномъ давленіи. Этимъ удаляютъ слѣды воздуха, приставшіе къ внутреннимъ стѣнкамъ калориметра.

Кипяченіе слѣдуетъ производить возможно осторожно, все время лишь обмахивая калориметръ пламенемъ горѣлки. Прокипятивъ воду около 3 минутъ, останавливаютъ насосъ и впускаютъ въ калориметръ вторую порцію воды, такъ, чтобы она почти сполна наполнила его, оставляя лишь небольшой пузырекъ воздуха въ мѣстѣ сгиба боковой трубки калориметра. Если этотъ пузырекъ не очень великъ, то его легко удалить переворачиваніемъ всего прибора; для этого освобождаютъ пробку, запирающую коническую колбу вмѣстѣ съ ея трубкой, (которая не должна вообще имѣть большой просвѣтъ) и, не вынимая конца послѣдней изъ шлифа боковой трубки, освободивъ калориметръ изъ зажима, переворачиваютъ его такъ, что пузырекъ воздуха подымается по боковой трубкѣ вверхъ и выходитъ наружу.

Если послѣ второго впуска воды въ калориметръ въ немъ останется еще очень большой пузырекъ, который не можетъ быть удаленъ описаннымъ способомъ, то кипяченіе воды въ калориметрѣ повторяютъ описаннымъ образомъ, при чемъ часть воздуха удаляется съ парами воды. Достигнуть полнаго удаленія воздуха кипяченіемъ нѣтъ возможности, а такъ какъ кипяченіе воды калориметра, при почти полномъ наполненіи его, когда горѣлкой приходится касаться изгиба боковой трубки калориметра, представляетъ значительную опасность, то лучше удалять переворачиваніемъ возможно большой пузырекъ воздуха, или по крайней мѣрѣ такой, какой только можетъ быть удаленъ такимъ образомъ.

Наполнивъ калориметръ водою и давъ ему остыть, наливаютъ въ него ртуть Для этого ее льютъ тонкой струей черезъ небольшую воронку, вставленную прямо въ воду, наполняющую боковую трубку калориметра. Наполнивъ ртутью эту послѣднюю, вынимаютъ воронку, закрываютъ пальцемъ отверстіе шлифа и, наклоняя калориметръ, переливаютъ ртуть въ нижнюю часть калоририметра, при этомъ вода, вытѣсняемая ртутью, подымается въ боковую трубку, въ которой и удерживается при послѣдующей постановкѣ калориметра въ вертикальное положеніе. Эту операцію слѣдуетъ производить возможно осторожно, дабы воздухъ случайно не проникъ внутрь калориметра. Операцію наполненія боковой трубки ртутью повторяютъ нѣсколько разъ и вводятъ такимъ образомъ въ приборъ достаточное количество ртути (приблизительно столько, чтобы уровень ея внутри калориметра стоялъ сантиметра на 2 ниже конца внутренней трубки). Послѣ послѣдняго наклоненія калориметра столбъ воды, находящійся въ боковой трубкѣ, удаляютъ, отсасывая его помощью тонкаго каучука, трубку эту внутри вытираютъ чистой ватой, привязанной къ концу желѣзной проволоки (при чемъ не мѣшаетъ пропихивать этотъ кусочекъ ваты немного въ ртуть, чтобы освободить ея поверхность отъ влажности), и собранный такимъ образомъ калориметръ укрѣпляютъ въ тѣхъ зажимахъ и держалкахъ, которые должны поддерживать его при дальнѣйшей установкѣ. Доливать ртуть въ боковую трубку до верху нѣтъ надобности, ибо послѣдняя при замораживаніи калориметра, вытѣсняемая льдомъ, сама заполнитъ боковую трубку.

Послѣ весьма многихъ пробъ, на которыя будетъ указано ниже, мы остановились въ нашей лабораторіи на установкѣ ледяного калориметра въ предохранительной оболочкѣ системы Шуллера и Варта. Наша оболочка состоитъ изъ нейзельбероваго сильно никелированнаго сосуда, имѣющаго вверху широкую закраину (флянецъ). Къ этой закраинѣ плотно привинчивается крышка съ тремя отверстіями, сквозь которыя снизу вставляется горло калориметра и продолженіе боковой трубки. Третье отверстіе служитъ для сообщенія внутренности сосуда съ наружнымъ воздухомъ и пробиванія ледяной корки, образующейся подъ крышкой и нарастаніемъ своимъ могущей производить давленіе

на калориметръ, что, конечно, можетъ сильно вліять на ходъ ртути въ капиллярѣ. Горло и боковая трубка удерживаются въ этихъ отверстіяхъ помощью хорошихъ резиновыхъ пробокъ, надѣваемыхъ сверху (въ случаѣ надобности они могутъ быть разрѣзаны съ боку и затѣмъ стянуты сверху проволокой). Снизу ледяной калориметръ поддерживается помощью кольца, укрѣпляемаго на особыхъ стержняхъ, ввинченныхъ снизу въ крышку оболочки. Кольцо должно быть отъемное, и привинчиваться къ стержнямъ особыми винтиками, иначе очевидно горло и боковая трубка не могутъ быть вставлены въ упомянутыя отверстія. Необходимо обернуть это кольцо каучуковой лентой или сдѣлать между нимъ и калориметромъ каучуковую прокладку, чтобы избѣжать всегда опаснаго непосредственнаго соприкосновенія стекла съ металломъ, тѣмъ болѣе, что калориметръ вмѣстѣ съ ртутью, его наполняющей, имѣетъ довольно значительный вѣсъ; конечно, при сборкѣ прибора слѣдуетъ озаботиться о совершенной чистотѣ всѣхъ этихъ частей. Употребленіе пробковой прокладки между кольцомъ и нижней частью калориметра не желательно, ибо эта прокладка можетъ повести къ загрязненію воды наполняющей оболочку, что существенно вліяетъ на правильность хода инструмента.

Укрѣпивъ калориметръ въ описанной крышкѣ, приступаютъ къ его замораживанію. Эта операція требуетъ довольно значительнаго времени, поэтому всегда удобнѣе посвятить ей цѣлый день, тѣмъ болѣе, что непосредственно послѣ замораживанія калориметръ долженъ быть помѣщенъ уже въ описанный предохранительный сосудъ и послѣдній окончательно установленъ въ ящикъ со снѣгомъ. Ко времени замораживанія калориметра на внутреннихъ стѣнкахъ металлическаго сосуда, служащаго первой предохранительной оболочкой, долженъ быть образованъ слой льда достаточной толщины. Мы достигаемъ этого обыкновенно тѣмъ, что выставляемъ въ зимнюю морозную ночь оболочку, наполненную до верху перегнанной водой, въ открытое, но защищенное мѣсто (балконъ и т. п.) и накрываемъ сверху ее листомъ пропускной бумаги (для предохраненія отъ засоренія). При этихъ условіяхъ къ утру образуется внутри ея по стѣнкамъ довольно толстый слой ледяной коры (при замораживаніи лучше ставить сосудъ не прямо на полъ, а на треножникъ, чтобы холодный воздухъ, охватывая его снизу, образовалъ бы и

на днѣ значительный слой льда). При замерзанiи, сверху воды этой оболочки образуется также слой льда, который передъ вставленiемъ въ нее калориметра разбиваютъ чистымъ молоткомъ. Оболочку эту съ образованной корой льда вносятъ въ комнату только передъ самымъ моментомъ погруженiя въ нее замороженнаго уже калориметра, чтобы не давать льду ея напрасно оттаивать.

Замораживанiе самаго калориметра, или образованiе вокругъ стѣнокъ внутренней трубки ледяного цилиндра мы производимъ обыкновенно помощью смѣси снѣга и соли; но можно точно такъ же образовать его и другими охлаждающими средствами, производящими не слишкомъ большое пониженiе температуры. Употребленiе очень сильныхъ охладителей, какъ, напр., твердой углекислоты, или жидкаго воздуха, повидимому, даетъ худшiе результаты. Дѣйствительно, въ одномъ изъ случаевъ нашей практики, когда ледяной цилиндръ въ калориметрѣ былъ образованъ очень быстро дѣйствiемъ твердой углекислоты, приборъ обнаружилъ очень рѣзкiй ходъ назадъ, который продолжался настолько долго, что калориметръ пришлось разобрать, расплавить образованный ледяной цилиндръ и приготовить его вновь.

Впрочемъ употребленiе твердой угольной кислоты въ небольшихъ количествахъ для начала образованiя ледяного цилиндра, при условiи дальнѣйшаго замораживанiя помощью менѣе сильныхъ охладителей, какъ замѣчено было нами, не представляетъ этихъ неудобствъ.

Для этихъ же цѣлей можно также пользоваться хлористымъ метиломъ, существующимъ въ продажѣ въ жидкомъ видѣ въ особыхъ мѣдныхъ сосудахъ.

Во время замораживанiя калориметръ, укрѣпленный уже въ крышкѣ оболочки, долженъ быть снаружи охлаждаемъ. Для этого мы вставляемъ его въ большую стеклянную банку изъ-подъ аккумуляторовъ, наполненную водой, смѣшанной съ крупными кусками льда (не слѣдуетъ брать снѣгъ или мелкотолченый ледъ, ибо при этомъ невозможно слѣдить за процессомъ образованiя ледяного цилиндра). При замораживанiи калориметра тѣмъ или другимъ способомъ, согласно приведенному на стр. 136 описанiю, наблюдается обыкновенно слѣдующее. Находящаяся внутри калориметра вода, благодаря совершенному удаленiю изъ нея воздуха, весьма легко переохлаждается. По достиженiи извѣстнаго

предѣла этого переохлажденія, вокругъ пробирки сразу появляется цѣлый пучокъ иголчатыхъ кристалловъ льда и ближайшій къ пробиркѣ слой воды превращается въ тонкую, прозрачную ледяную корочку. Съ этого момента дальнѣйшее замораживаніе можно вести уже менѣе интенсивно (употребляя менѣе энергичные охладители), а также придавать желаемую форму образующемуся ледяному цилиндру. Послѣдній долженъ имѣть яйцевидную форму съ болѣе толстымъ дномъ, такъ какъ наибольшее таяніе льда во время опытовъ очевидно происходитъ въ нижнихъ частяхъ цилиндра. Замораживаніе регулируютъ тѣмъ, что такъ или иначе понижаютъ, или повышаютъ уровень налитой во внутреннюю пробирку холодильной смѣси.

По окончаніи замораживанія, налитую во внутреннюю пробирку холодильную смѣсь удаляютъ, внутренность послѣдней тщательно вытираютъ и наполняютъ ее водою настолько, чтобы ея уровень стоялъ сантиметра на 2 ниже мѣста впайки этой пробирки въ калориметръ. Послѣ этого тщательно промываютъ всѣ верхнія части калориметра, крышку оболочки и каучуковыя пробки, чтобы на нихъ не осталось слѣдовъ соли, если замораживаніе производили съ ея помощью; затѣмъ вынимаютъ калориметръ изъ сосуда съ кусками льда и, держа его за крышку надъ раковиной (это лучше дѣлать вдвоемъ), изъ шприца направляютъ на него, равно какъ и на нижнюю поверхность крышки, струю перегнанной воды; этимъ смываютъ всякіе слѣды нечистотъ и растворовъ солей, приставшихъ къ калориметру при нахожденіи его во время замораживанія въ сосудѣ съ кусками нечистаго льда.

Часто случается, что благодаря начальному переохлажденію калориметра верхнія части его бываютъ покрыты намерзшими пластинками льда. Этотъ ледъ удаляютъ соскабливаніемъ его чистымъ ножомъ и окончательно обмываютъ его струей воды изъ шприца. Обмывъ тщательно наружную поверхность калориметра, его погружаютъ въ воду предохранительной оболочки, которая должна быть къ этому времени установлена на своемъ окончательномъ мѣстѣ въ деревянномъ ящикѣ. Между крышкой и флянцемъ оболочки прокладываютъ довольно широкое резиновое кольцо и крышку привинчиваютъ. Затѣмъ ящикъ, въ которомъ установленъ сосудъ съ ледянымъ калориметромъ засыпаютъ снѣгомъ и оставляютъ въ такомъ видѣ приборъ дня на три.

По прошествіи этого срока укрѣпляютъ въ шлифѣ боковой трубки капилляръ, снабженный особой воронкой, служащей для добавленія ртути; послѣ этого приборъ окончательно готовъ къ работѣ. Укрѣпленіе капилляра въ шлифѣ необходимо дѣлать на мастикѣ, при чемъ конецъ боковой трубки очевидно долженъ быть подогрѣтъ. Подобнаго рода подогрѣваніе шлифа, отчасти зарытаго снѣгомъ, представляетъ вообще довольно опасную операцію. На основаніи долгой практики мы нашли, что наилучшимъ пріемомъ для этого служитъ подогрѣваніе шлифа не прямо пламенемъ горѣлки, а помощью кусочка ваты, смоченной горячей водой.

Передъ вставленіемъ капилляра въ шлифъ слѣдуетъ внутренность его, а также и поверхность находящейся въ боковой трубкѣ ртути тщательно протереть пропускной бумагой, или ватой, привязанной къ желѣзной проволокѣ, такъ какъ при установкѣ прибора въ этотъ шлифъ легко могла проникнуть вода.

Деревянный ящикъ, внутри котораго устанавливается ледяной калориметръ, представляетъ кубъ, ребро котораго = 70 сант. Желательно, чтобы онъ былъ обитъ внутри цинкомъ и имѣлъ внизу спускъ для удаленія образующейся отъ таянія снѣга воды, а также внизу и сбоку небольшой лазъ, закрываемый заслонкой и предназначенный для подкладыванія снѣга подъ дно металлическаго сосуда, устанавливаемаго внутри ящика на особомъ треножникѣ. Ящикъ устанавливается или на особой скамейкѣ, или снабженъ ножками.

Мы убѣдились практикой послѣднихъ лѣтъ, что наилучшей установкой, при которой собственный ходъ калориметра бываетъ наиболѣе правильнымъ и наименьшимъ, является описанная установка его въ предохранительномъ сосудѣ Шуллерта и Варта, при непремѣнномъ условіи засыпанія послѣдняго *исключительно* чистымъ снѣгомъ. Въ слишкомъ морозные дни (въ центральной Россіи), особенно когда прибавку снѣга дѣлаютъ не задолго до работы, послѣдній слѣдуетъ смачивать дистиллированной водой. Это обстоятельство мы считаемъ крайне важнымъ, ибо всѣ попытки наши наполнять наружный ящикъ кусками льда, хотя бы даже и въ смѣси со снѣгомъ, всегда приводили къ сильному намерзанію и движенію впередъ ртути въ капиллярѣ, даже тогда, когда ледъ до наполненія былъ смачиваемъ водою, или оставался въ теченіе нѣсколькихъ часовъ въ рабочей комнатѣ.

Для измѣренія количествъ тепла, вводимыхъ въ ледяной калориметръ, существуетъ, какъ уже было упомянуто, два способа. Бунзенъ предложилъ для этого отсчитывать передвиженія столба ртути въ капиллярной калибрированной трубкѣ. Противъ этого способа измѣренія Шуллеръ и Варта возражали, утверждая, что правильности движенія ртути въ трубкѣ препятствуетъ капиллярность ея, которая бываетъ различна въ различныхъ частяхъ канала; далѣе, они находятъ, что способъ взвѣшиваній даетъ болѣе точные результаты, нежели отсчитываніе дѣленій на трубкѣ. Послѣднее несомнѣнно справедливо; мы располагаемъ, напримѣръ, весьма тщательно калибрированными трубками, на которыхъ нанесено 800 дѣленій; ртуть, наполняюшая эти 800 дѣленій, вѣситъ около 2,5 грм. При отсчитываніи дѣленій самымъ точнымъ образомъ, т.-е. до $^1/_{10}$-й дѣленія, наибольшая достижимая точность въ данномъ случаѣ будетъ $= \frac{1}{8000}$-й того объема, на который столбъ ртути передвигается по всей длинѣ трубки. Съ другой стороны, вѣсъ 2,5-хъ граммовъ ртути можетъ быть опредѣленъ на точныхъ вѣсахъ до $\frac{1}{10000}$ гр., т.-е. съ точностью $= \frac{1}{25000}$ вѣса всей ртути, соотвѣтствующей 800 дѣленіямъ капилляра. Какъ видимъ, точность, достигаемая методомъ взвѣшиванія, превосходитъ точность, получаемую при отсчитываніи дѣленій капиллярной трубки, приблизительно въ три раза.

Однако, какъ показали работы послѣднихъ лѣтъ, такая степень точности измѣренія много болѣе той, которую можетъ дать иинструментъ, всегда имѣющій свой собственный ходъ, неправильности котораго часто значительно превосходятъ эту степень точности.

Мы полагаемъ, поэтому, что для опредѣленія основныхъ величинъ, для которыхъ степень точности должна быть доведена до крайняго предѣла, надобно предпочитать способъ взвѣшиванія употребленію капиллярной трубки, прибѣгая къ послѣдней для рѣшенія частныхъ вопросовъ калориметріи и термохиміи. Надобно замѣтить при этомъ, что утилизація всей точности способа взвѣшиванія требуетъ особой тщательной, а иногда и очень сложной установки, а также, что пользованіе способомъ взвѣшиванія возможно лишь при сохраненіи въ рабочей комнатѣ температуры не выше 10°, еще лучше 5°, или 6°, ибо при болѣе высокой температурѣ пары, содержащіеся въ воздухѣ

комнаты, осаждаются на концѣ капилляра при вынутіи его изъ ртути и затрудняютъ всасываніе ея при вторичномъ погруженіи въ чашечку. Работать же при столь низкихъ температурахъ не всегда бываетъ удобно. Съ другой стороны, точность $= \frac{1}{8000}$-й опредѣляемой величины, т.-е. $= 0{,}013\%$, достигаемая при употребленіи капиллярной трубки, почти въ 10 разъ превосходитъ точность опредѣленій, достигаемой при другихъ калориметрическихъ методахъ, и потому и должна быть признана вполнѣ достаточной.

Капилляръ слѣдуетъ класть въ жолобъ, сдѣланный въ особой деревянной дощечкѣ, по которой на металлической линейкѣ движется лупа для отсчитыванія дѣленій. Для преодолѣнія капиллярныхъ натяженій передъ всякимъ отсчитываніемъ капилляръ слѣдуетъ слегка ударять деревянной палочкой. Деревянная дощечка должна быть поддерживаема особой прочной стойкой, привинченной къ ящику калориметра.

Что касается размѣровъ самаго калориметра, то ему слѣдуетъ придавать не очень большой діаметръ (около 60 — 80 милл.), и изготовляетъ его изъ довольно толстаго стекла: такъ какъ при этомъ условіи менѣе ощутительно вліяніе наружнаго давленія. Для того же, чтобы объемъ внутренней трубки, въ которую вводится изслѣдуемый источникъ тепла, не былъ слишкомъ малъ, удобно придавать калориметру значительную длину, такъ, чтобы корпусъ его имѣлъ около 25 сант., а сама трубка около 17 сант. длины. При діаметрѣ внутренняго сосуда въ 25 миллим., въ него можно помѣстить болѣе 50 куб. ст. воды и, слѣдовательно, вводить сравнительно большое количество тепла (болѣе 100 мал. калорій).

Количество вводимаго при опытѣ тепла должно быть разсчитано такимъ образомъ, чтобы верхній слой воды, наполняющій внутренній сосудъ калориметра, имѣлъ температуру, равную 0°, а нижняя часть этой воды — температуру, близкую 4,5°, соотвѣтствующую наибольшей плотности воды. Опредѣлить вычисленіемъ съ точностью количество тепла, удовлетворяющее этому условію, довольно трудно; можно, однако, съ нѣкоторымъ приближеніемъ допустить, что оно должно быть таково, чтобы нагрѣвать весь столбъ воды, находящейся во внутреннемъ сосудѣ калориметра, на температуру среднюю между 0° и 4,5°, т.-е. на 2,25°. Если бы верхній слой воды во внутреннемъ сосудѣ имѣлъ во время опыта

температуру выше 0°, то нѣкоторая часть тепла, сообщеннаго калориметру, потерялась бы черезъ лучеиспусканіе, какъ о томъ уже было упомянуто выше.

Въ послѣднее время Дидерици предлагаетъ наполнять внутреннюю трубку ледяного калориметра не водой, а какимъ-либо достаточно густымъ масломъ. Какъ мотивъ для подобной замѣны, онъ приводитъ то обстоятельство, что при паденіи во внутреннюю пробирку нагрѣтаго тѣла очень часто образуются брызги, которые попадаютъ на верхнія части горла калориметра, не связанныя непосредственно съ ледянымъ цилиндромъ. Такъ какъ эти брызги содержатъ въ себѣ извѣстную долю тепла, поглощеннаго отъ нагрѣтаго тѣла, то очевидно въ подобныхъ случаяхъ не все тепло будетъ передано ледяному цилиндру. Густое же масло не даетъ подобнаго разбрызгиванія. Замѣна воды масломъ имѣетъ, однако, и свои неудобства, изъ которыхъ главнѣйшимъ нужно считать дурную теплопроводность масла, которая можетъ значительно удлиннять опыты. Поэтому при опытахъ, не связанныхъ съ паденіемъ въ калориметръ нагрѣтыхъ тѣлъ, лучше не прибѣгать къ употребленію масла.

Надо замѣтить вообще, что продолжительность опытовъ съ ледянымъ калориметромъ довольно велика. Многіе опыты требуютъ для своего проведенія почти цѣлаго рабочаго дня.

Благодаря этому какъ desiderata дальнѣйшихъ усовершенствованій ледяного калориметра является замѣна стекла внутренней трубки металломъ (попытки этого рода были уже сдѣланы въ Парижѣ) и, можетъ быть, наполненіе ее не водой, а ртутью, которая должна быть закрыта сверху, или слоемъ воды, или слоемъ дурно проводящаго тепло густого масла.

Для того чтобы введенное во внутреннюю пробирку нагрѣтое тѣло могло быть легко извлечено изъ нея послѣ опыта, въ нее погружается до опытовъ небольшая платиновая, или латунная корзиночка, къ которой привязаны двѣ нитки. Концы этихъ нитокъ находятся наружи, и помощью ихъ послѣ опыта корзиночка вынимается вмѣстѣ съ упавшимъ въ нее нагрѣтымъ тѣломъ. При работахъ съ ледянымъ калориметромъ верхнее отверстіе внутренней трубки до самаго момента введенія въ нее нагрѣтаго тѣла слѣдуетъ держать тщательно закрытымъ. Слѣдуетъ также тщательно наблюдать, чтобы при наполненіи наружнаго ящика снѣгомъ, послѣдній какимъ-либо образомъ не попалъ во внутреннюю пробирку, ибо это обстоятельство мо-

жетъ очевидно сдѣлать опытъ неправильнымъ, такъ какъ часть измѣряемаго тепла будетъ при этомъ затрачиваться на плавленіе этого снѣга, который самъ во внутренней пробиркѣ не можетъ до опыта растаять; поэтому слѣдуетъ время отъ времени небольшой ложечкой вычерпывать часть содержимаго внутренней пробирки и убѣждаться въ отсутствіи въ ней кусочковъ льда, или снѣга.

Что касается самаго производства опытовъ съ ледянымъ калориметромъ, то оно совершается по схемѣ общей съ другими калориметрическими опытами, съ тою только разницею, что промежутки времени, принимаемые здѣсь за единицу, гораздо длиннѣе, и вычисленіе поправки на собственный ходъ инструмента нѣсколько иное.

Опытъ начинаютъ съ того что производятъ рядъ наблюденій положенія ртути въ капилярѣ, дѣлая ихъ черезъ каждыя 5′. Когда эти отсчитыванія будутъ указывать на полную равномѣрность хода прибора (для этого достаточно 5—6 отсчитываній), то бросаютъ въ калориметръ нагрѣтое тѣло, или производятъ въ немъ химическую реакцію, отмѣчая моментъ ея начала. Спустя $^1/_2$ часа, или иное, но точно опредѣленное время, начинаютъ вновь отсчитыванія положеній ртути въ капилярѣ, производя ихъ также черезъ каждыя 5′; эти отсчитыванія продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока не получатъ хода инструмента вполнѣ тождественнаго съ ходомъ его, опредѣленнымъ до опыта, или по крайней мѣрѣ весьма близкаго къ нему. Наступленіе такого хода будетъ указывать на то, что все тепло, введенное въ калориметръ, передано ледяному цилиндру и пошло на его плавленіе. Моментъ этотъ отмѣчаютъ, затѣмъ дѣлятъ найденное такимъ образомъ время опыта на 5′ и полученное число умножаютъ на среднюю величину всѣхъ измѣреній собственнаго хода инструмента, какъ произведенныхъ до опыта, такъ и послѣ него. Полученную величину вводятъ поправкой, положительной, или отрицательной, смотря по ходу инструмента.

Описаніе иныхъ установокъ ледяного калориметра, испытанныхъ въ нашей лабораторіи.

Въ виду того, что ледяной калориметръ является инструментомъ весьма точнымъ и удобнымъ для многихъ термическихъ измѣреній, особенно для изслѣдованія медленно протекаю-

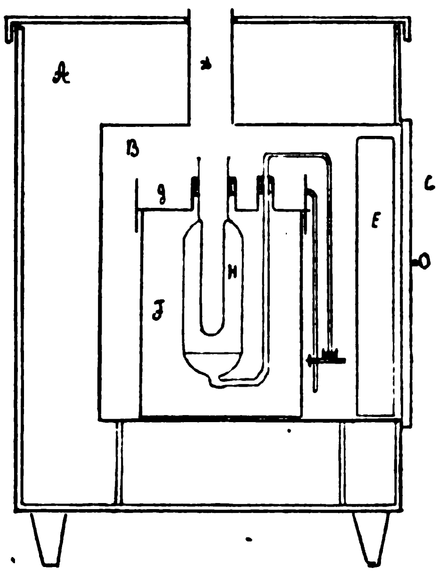
щихъ процессовъ и реакцій съ малымъ тепловымъ эффектомъ, имъ интересовались весьма многіе изслѣдователи. Выше описаны нѣкоторые изъ установокъ, которыми они пользовались, работая съ этимъ инструментомъ. Сложность нѣкоторыхъ изъ нихъ показываетъ, что ледяной калориметръ при всей точности, имъ даваемой, является инструментомъ, требующимъ соблюденія весьма многихъ условій, вліяніе которыхъ иногда даже трудно напередъ оцѣнить; изъ нихъ наиважнѣйшимъ нужно признать чистоту той воды, которая непосредственно окружаетъ самый приборъ. Мы указали выше ту установку, при которой, какъ мы убѣдились въ томъ неоднократнымъ опытомъ послѣднихъ лѣтъ, ходъ ртути въ капилярѣ калориметра былъ наименьшій; мы не можемъ, однако, утверждать, что подобная установка, сдѣланная гдѣ-либо въ другомъ мѣстѣ, климатѣ и т. д. при ничтожныхъ, неуловимыхъ измѣненіяхъ условій, дастъ столь же хорошіе результаты. Намъ извѣстны случаи неудачъ, которые испытывали многіе изслѣдователи, не имѣвшіе возможности добиться достаточно малаго и равнаго хода этого инструмента, а потому мы считаемъ полезнымъ изложить здѣсь результаты нашихъ наблюденій надъ установками другого рода, которыя были нами испробованы, прежде чѣмъ мы выработали описанный выше пріемъ.

1) При простой установкѣ калориметра въ оболочкѣ Шуллера и Варта съ наполненіемъ наружнаго ящика кусками льда, всегда получался весьма сильный ходъ впередъ, т.-е. намерзаніе, доходившее въ 5 минутъ до 1 дѣленія скалы въ 800 дѣленій, вмѣщавшихъ 2,5 грам. ртути, что составляетъ около 0, 0025 грам. въ 5 минутъ и 0,030 грам. въ 1 часъ. Такого рода собственный ходъ прибора нужно считать чрезмѣрно большимъ, такъ какъ опыты съ ледянымъ калориметромъ часто бываютъ весьма продолжительны.

При первыхъ такихъ установкахъ со льдомъ мы приписывали столь большой собственный ходъ ртути въ капилярѣ главнымъ образомъ тѣмъ нечистотамъ, которыя могли проникнуть въ оболочку Шуллера и Варта и такимъ образомъ ослабить ея защитительныя свойства. Поэтому дальнѣйшія наши усилія были направлены къ тому, чтобы по возможности совершенно изолировать ледяной калориметръ, вмѣстѣ съ напосредственно окружающей его оболочкой, отъ соприкосновенія съ грязнымъ наружнымъ льдомъ.

II) Попутно мы испытали роль предохранительной воздушной оболочки Боиса. Она дѣйствительно ослабляла намерзаніе льда въ калориметрѣ. Но это дѣйствіе она производила только въ первое время; сильное намерзаніе возстановлялось впослѣдствіи. Замѣчательно, что когда одинъ изъ насъ повторилъ подобную установку въ одно очень жаркое лѣто, при комнатной температурѣ въ 30°, наполнивъ наружный ящикъ калориметра льдомъ, сохранившимся отъ зимы, онъ получилъ намерзаніе калориметра до 0,010 грам. въ 1 часъ!

III) Поэтому въ дальнѣйшихъ установкахъ мы рѣшили совершенно изолировать калориметръ и оболочку отъ соприкосновенія съ внѣшнимъ льдомъ.



Фиг. 18.

Съ этою цѣлью мы устроили большой деревянный ящикъ, обитый внутри цинкомъ и имѣвшій въ боку особую стеклянную, плотно закрывавшуюся дверцу *C*, которая вела въ закрытый со всѣхъ сторонъ металлическій ящикъ *B*, выкрашенный внутри хорошей лаковой краской. Кверху отъ этого ящика-погребца шла выводная трубка *D*, кончавшаяся выше крышки наружнаго деревяннаго ящика. Наружный деревянный ящикъ наполнялся обыкновеннымъ льдомъ въ видѣ довольно крупныхъ кусковъ. Ледяной же калориметръ, укрѣпленный въ особой крышкѣ *G*, которая закрывала стеклянную банку *F* изъ-подъ большихъ аккумуляторовъ, висѣлъ въ этой банкѣ, которая наполнялась смѣсью дистиллированной воды и струганнаго льда, приготовленнаго замораживаніемъ также перегнанной воды. Крышка, поддерживавшая горло калориметра, имѣла большія закраины, образовавшія родъ верхней коробки, которая наполнялась также струганнымъ льдомъ изъ перегнанной воды. Эта установка была сдѣлана нами, въ разсчетъ опредѣлять количество тающаго въ калориметрѣ льда не помощью капиляра, а посредствомъ взвѣшиванія втянутой ртути. Для этого въ шлифѣ боковой трубки былъ укрѣпленъ капиляръ съ соотвѣт-

ствующимъ наконечникомъ, огибавшій сверху закрайну крышки *G* и спускавшійся приблизительно до уровня, на которомъ находилась ртуть въ самомъ калориметрѣ. Конецъ капиляра погружался въ чашечку со ртутью, какъ то имѣло мѣсто у Шуллера и Варта, чашка же эта стояла на особомъ столикѣ, укрѣпленномъ на штангѣ, привинченной къ той же крышкѣ *G*. Все это приспособленіе помѣщалось въ томъ же погребцѣ, дверца котораго плотно прикрывалась. Такимъ образомъ, благодаря этому приспособленію, было выполнено то важное условіе, по которому конецъ капиляра долженъ находился при низкой температурѣ, дабы на немъ не осаждались пары воды. Сосудъ съ калориметромъ вставлялся въ погребецъ такъ, чтобы горло калориметра приходилось какъ разъ подъ отверстіемъ трубки *D*, ведущей изъ погребца черезъ деревянный ящикъ наружу. Назначеніе послѣдней: служить для проиканія во внутреннюю трубку калориметра, для вставленія приборовъ съ реагентами и т. п., т.-е. для производства калориметрическихъ опытовъ. Трубка эта разумѣется запиралась сверху каучуковой пробкой. Наконецъ въ погребцѣ тотчасъ позади дверцы, для большого предохраненія пространства *B* отъ нагрѣванія, ставился цинковый ящикъ *E* со льдомъ, который вынимался при работѣ съ приборомъ.

Смѣна отвѣшенныхъ чашечекъ со ртутью производилась такимъ образомъ, что дверца погребца на короткое время отворялась и чашечки отъ руки переставлялись. Особый металлическій обручъ съ кольцомъ окружалъ нижнюю часть сосуда со струганнымъ льдомъ и служилъ для выдвиганія прибора изъ погребца, для подкладыванія струганнаго льда въ сосудъ *F*, (это приходилось дѣлать впрочемъ весьма рѣдко, не болѣе 1 раза въ недѣлю). Въ одномъ случаѣ внутри погребца были положены даже рельсы, а сосудъ съ калориметромъ поставленъ на особую тележку.

При этихъ условіяхъ былъ наблюдаемъ слѣдующій ходъ калориметра: = означаетъ намерзаніе,—таяніе.

въ 5′	— 0,0007 гр.	одинъ опытъ	въ 5′	+ 0,0007 «	второй опытъ
	— 0,0008 «			— 0,0003 «	
	— 0,0003 «				
	0,0000 «				
въ 5	+ 0,0003 «	третій опытъ	въ 5′	+ 0,0002 «	четвертый опытъ
	+ 0,0001 «			+ 0,0003 «	
	+ 0,0001 «				

Какъ показываютъ эти данныя, собственное движенiе калориметра было дѣйствительно не велико; однако нельзя сказать, чтобы оно было правильно, т.-е. строго равномѣрно.

Кромѣ того, когда однажды во время работы въ наружный ящикъ было добавлено значительное количество холоднаго льда, (случайно въ это время былъ сильный морозъ), то ходъ инструмента рѣзко измѣнился и началось настолько сильное замерзанiе, что продолжать работы оказалось совершенно невозможнымъ.

Все это приводитъ къ тому заключенiю, что смѣсь чистаго льда и воды не является достаточно хорошей защитительной оболочкой противъ холода. А потому нужно старательно заботиться о томъ, чтобы наружная оболочка не была бы наполнена холоднымъ льдомъ. Этого очевидно можно достигнуть, измельчая по возможности ледъ и обливая его водой передъ наполненiемъ деревяннаго ящика. Но очевидно, что подобный измельченный ледъ съ успѣхомъ можетъ замѣнить чистый снѣгъ, измельченiе котораго гораздо больше того, котораго можно достигнуть какой-либо стругальной машиной; поэтому онъ при небольшомъ смачиванiи перестаетъ чрезвычайно легко быть переохлажденнымъ.

Кромѣ того снѣгъ, является тѣломъ безусловно болѣе чистымъ, чѣмъ всякiй ледъ, а потому и имѣетъ температуру плавленiя болѣе близкую къ нулю, чѣмъ этотъ послѣднiй.

На основанiи всего этого мы и остановились въ послѣднее время на наполненiи всякаго рода наружныхъ ящиковъ исключительно снѣгомъ и съ этихъ поръ постоянно получали очень небольшой и равномѣрный ходъ ртути въ капилярѣ ледяного калориметра. Мы не употребляемъ въ настоящее время описаннаго ящика съ погребцомъ, ибо онъ представляетъ нѣкоторыя конструктивныя неудобства при работахъ съ капиляромъ.

IV) Въ послѣднее время (напр., въ опытахъ Кюри надъ выдѣленiемъ тепла радiемъ) ледяной калориметръ стали помѣщать въ большой сосудъ Дьюара, наполняя пространство между его внутренними стѣнками и стѣнками калориметра (около 2 сант.) струганнымъ льдомъ, приготовленнымъ замараживанiемъ дистиллированной воды и смоченнымъ этой послѣдней. Сосудъ Дьюара имѣетъ въ данномъ случаѣ своею цѣлью соблюсти экономiю льда. Мы не испытывали еще этой установки, а потому не можемъ пока сказать объ ней чего-либо опредѣленнаго. По сло-

вамъ Кюри, работающаго при этой установкѣ, для питанія сосуда Дьюара требуется въ сутки не болѣе 3-хъ килограммовъ чистаго льда.

Къ сожалѣнію, въ послѣднее время было замѣчено, что большіе сосуды Дьюара иногда безъ видимыхъ причинъ раздавливаются давленіемъ наружнаго воздуха съ сильнымъ взрывомъ. Подобный случай имѣлъ мѣсто и въ нашей лабораторіи съ только что пріобрѣтеннымъ сосудомъ Дьюара размѣромъ въ 13 сант. внутренняго діаметра. Подобные же случаи какъ мы слышали имѣли мѣсто и въ Reichsanstalt въ Шарлоттенбургѣ. Благодаря этому, отъ пользованія сосудами Дьюара въ практикѣ ледяного калориметра, какъ кажется, придется отказаться.

В. Ф. Лугининъ.
А. Н. Щукаревъ.

ГЛАВА ЧЕТЫРНАДЦАТАЯ.

Паровой калориметръ и методъ опредѣленія теплоемкостей путемъ сравненія.

Идея метода и исторія прибора.

Методъ измѣренія тепла помощью пара основывается на слѣдующемъ. Пусть дано тѣло, вѣсъ котораго p, теплоемкость, подлежащая опредѣленію, x, и начальная температура его t. Перенесемъ это тѣло возможно быстро въ пространство, наполненное, напр., парами воды. Наше тѣло нагрѣется отъ температуры t до температуры пара T, при чемъ опредѣленное количество пара m конденсируется на немъ. Пусть такъ, или иначе это послѣднее количество измѣрено, тогда очевидно:

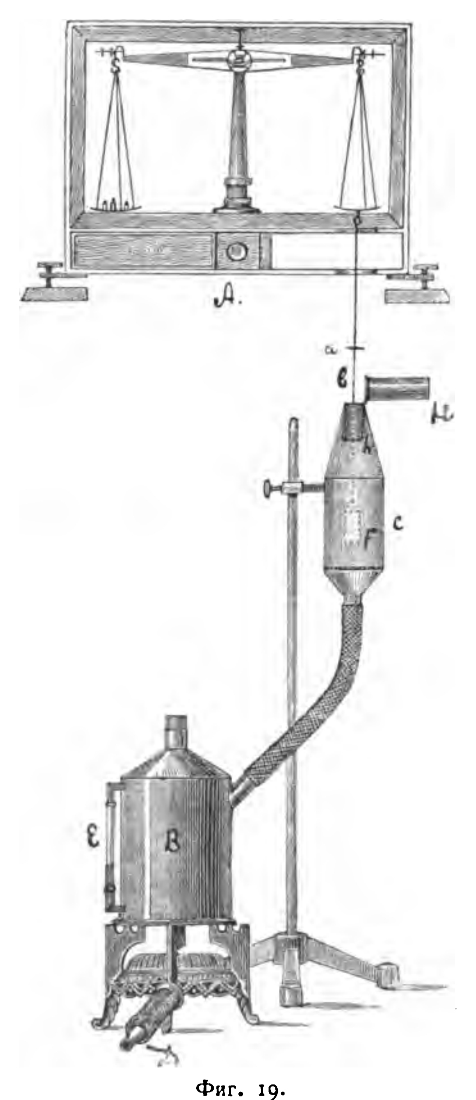
$$px\ (T-t)=\lambda m,$$

гдѣ λ тепло конденсаціи единицы вѣса нашего пара. Отсюда находится x.

Методомъ измѣренія тепла черезъ опредѣленіе количества конденсирующагося водяного пара можно пользоваться и не исключительно для измѣреній теплоемкостей; его можно приложить и для измѣренія нѣкоторыхъ другихъ термическихъ величинъ; какъ, напр., полныхъ теплотъ испаренія жидкостей, кипящихъ ниже воды. Въ самомъ дѣлѣ: пусть опредѣлены температура и вѣсъ нѣкоторой жидкости, находящейся въ открытомъ сосудѣ, какъ разъ въ моментъ перенесенія ея въ пространство наполненное паромъ. Попавъ въ это послѣднее, жидкость не только нагрѣется до температуры своего кипѣнія, но и испарится и количество осѣвшаго водяного пара, умноженное на тепло его конденсаціи, даетъ полное тепло испаренія изслѣдуемой жидкости. Возможно также, беря вмѣсто воды пары другой какой-либо жидкости, скрытое тепло испарѣнія которой неизвѣстно, и помѣщая въ

нихъ опредѣленный вѣсъ тѣла извѣстной теплоемкости, опредѣлить скрытое тепло конденсаціи этого пара. При этомъ нужно знать только начальную температуру тѣла и температуру кипѣнія взятой жидкости.

Идея измѣренія тепла черезъ количество конденсирующагося пара была впервые осуществлена въ 1887 г. Joly въ Дублинѣ, а немного спустя Bunsen'омъ въ Гейдельбергѣ. Въ 1890 г. Joly предложилъ измѣненіе своей первоначальной системы, названное имъ дифференціальнымъ паровымъ калориметромъ; наконецъ авторъ этой статьи въ 1896 году видоизмѣнилъ простую систему Joly въ методъ, который можно назвать компаративнымъ, и который основывается на непосредственномъ сравненіи теплопоглотительной способности даннаго тѣла (или процесса) съ таковой же нѣкотораго образцоваго тѣла, напр., воды, или какого-либо металла.



Фиг. 19.

Чтобы лучше выяснить какъ надобность такъ и цѣлесообразность измѣненій, сдѣланныхъ мною въ системѣ Joly, считаю необходимымъ дать краткое описаніе какъ обѣихъ системъ Joly, такъ и системы Bunsen'a [1]). Начинаю съ послѣдней.

Подъ вѣсами *A* расположенъ котелокъ *B*, подогрѣваемый достоточно сильный горѣлкой *D* и снабженный указателемъ уровня воды *E* Послѣдній снабженъ дѣленіями, для того чтобы имѣть возможность хотя грубо измѣрять общее количество пара, израсходованнаго во время опыта. Знаніе этого

[1]) Wid. An. 31. 1.

количества необходимо для введенія особой поправки на механическое давленіе, производимое токомъ пара на изслѣдуемое тѣло. Котелокъ *B* соединенъ съ паровой камерой *C*.

Изучаемое тѣло, теплоемкость котораго желаютъ опредѣлить помѣщается въ корзинкѣ *F* изъ тонкой платиновой сѣтки. Эта корзинка вбираетъ въ себя и задерживаетъ конденсирующуюся на тѣлѣ воду. Она привязана къ тонкой платиновой проволокѣ *b*, которая проходитъ сквозь отверстіе пемзовой пробки *h*. Вверху проволока имѣетъ крючокъ, которымъ она сцѣпляется съ другимъ такимъ же крючкомъ, которымъ оканчивается платиновая проволока, спускающаяся отъ чашки вѣсовъ. Эти крючки на рисункѣ не показаны, мѣсто сцѣпленія ихъ обозначено чертой *a*.

Тѣло вмѣстѣ съ корзинкой и пемзовой пробкой помѣщается при началѣ опыта въ сторонѣ, подальше отъ котла и рядомъ съ термометромъ, который долженъ показывать его начальную температуру *t*. Тѣло вмѣстѣ съ корзинкой и проволокой предварительно уравновѣшивается на тѣхъ же вѣсахъ, которые предназначены для опыта, кромѣ того вѣса самаго тѣла, равно какъ и платиновой корзинки должны быть тщательно опредѣлены отдѣльно. Въ это время котелокъ *B* разогрѣвается и камера *C* наполняется паромъ. Паръ, выходящій изъ верхняго отверстія камеры, оттягивается въ сторону помощью сильной тяги *H*. Передъ началомъ собственно опыта корзинка съ тѣломъ вмѣстѣ съ пемзовой пробкой быстро переносится въ камеру *C*, крючки въ *a* сцѣпляются и пробка *h* укрѣпляется на своемъ мѣстѣ. Въ это же время замѣчаютъ показанія уровня *E*. Спустя 20—30 минутъ производятъ взвѣшиваніе пара осѣвшаго на тѣлѣ.

Найденое непосредственнымъ взвѣшиваніемъ количество осѣвшаго пара Bunsen исправляетъ на разность взвѣшиваній въ воздухѣ и парѣ и на величину того давленія, которое оказываетъ на корзинку съ тѣломъ токъ пара, идущій снизу. Эту послѣднюю величину онъ опредѣляетъ изъ особыхъ таблицъ, составленныхъ для величинъ подобнаго же давленія получаемаго отъ движенія воздуха при разныхъ скоростяхъ.

Скорость движенія пара опредѣляется, зная количество испарившейся въ теченіе опыта воды (изъ наблюденій измѣненій уровня воды въ E) и продолжительность опыта.

Хотя паръ, выходящій во время опыта изъ камеры *C*, и направляется большею частью въ тягу *H*, все же нѣкоторое количество его иногда осѣдаетъ на платиновой проволокѣ выше

пробки *h*. Bunsen рекомендуетъ удалять эти капельки кисточкой, а также держать до взвѣшиванія платиновую проволоку прислоненной къ стѣнкамъ отверстія въ пемзовой пробкѣ *h* (для того, чтобы эти капельки случайно не спустились по платиновой проволокѣ въ корзинку; для чего пробка *h* и дѣлатся изъ пемзы) и только во время самаго взвѣшиванія отпускать ее на середину отверстія (оттягиваніе проволоки въ сторону дѣлается помощью особаго крючка).

О поправкѣ на радіацію Bunsen ничего не говоритъ. Достигнутая Bunsen'омъ точность опредѣленій слѣдующая: количество конденсированнаго пара при опредѣленіяхъ теплоемкости платины, стекла и воды колебалось отъ 0,6 до 0,7 гр.; для платины крайнія числа полученной теплоемкости расходятся на 1,5%; для стекла—на 0,3%, и для воды—0,04%.

Система Joly [1]), въ первоначальномъ своемъ видѣ хотя и была нѣсколько сложнѣе системы Bunsen'a, но все же отличалась значительной простотой. Подъ вѣсами помѣщался родъ шара составленнаго изъ двухъ половинокъ, внутри котораго на особой стремянкѣ, снабженной широкимъ платиновымъ конусомъ, лежало изслѣдуемое тѣло; стремянка соединялась съ вѣсами разъ навсегда помощью тонкой платиновой проволоки. Паръ образовывался въ особомъ котелкѣ, снабженномъ каучуковымъ паропроводомъ, который въ извѣстный моментъ быстро вставлялся въ соотвѣтствующее отверстіе шаровой камеры; паръ входилъ въ нее, сразу вытѣснялъ воздухъ и осѣдалъ на нагрѣваемой системѣ. Поправки на радіацію Joly вначалѣ также не вводилъ. Точность, достигнутая имъ при этой первоначальной конструкціи инструмента, слѣдующая: при количествѣ осѣвшаго пара

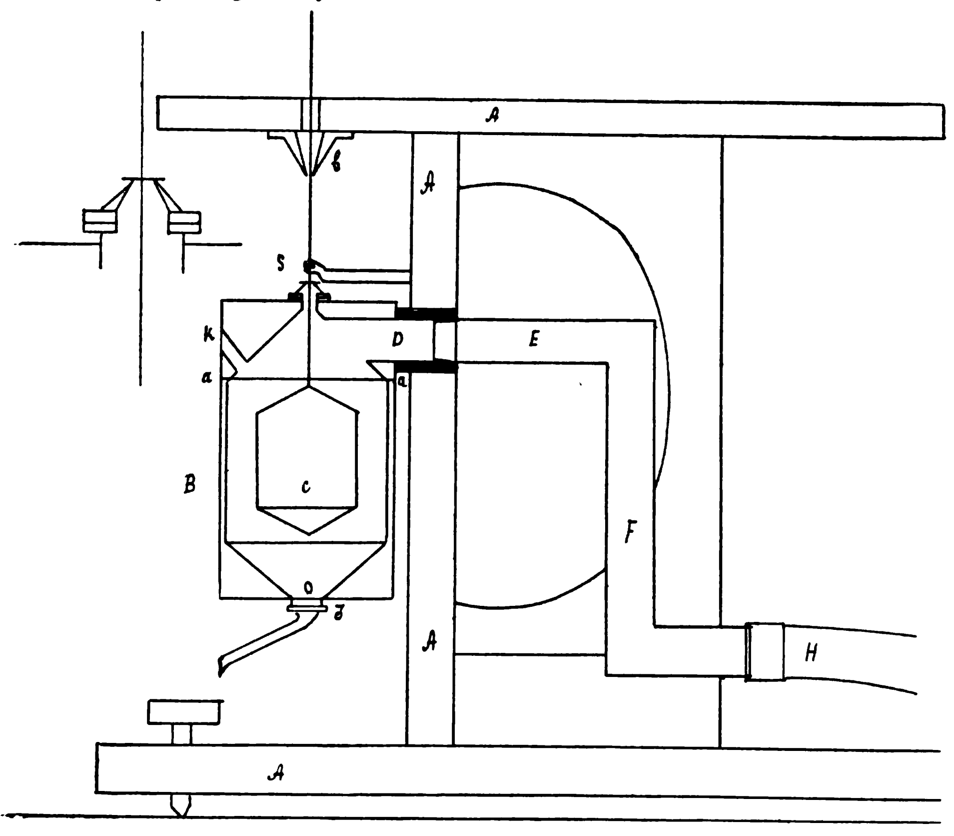
0,7 гр.	—	0,1%
0,2 „	—	1,0%
0,04 „	—	2,0%

что соотвѣтствуетъ, какъ легко видѣть, точности взвѣшиваній до 1 миллиграмма.

Спустя 3 года Joly [2]) измѣнилъ свой приборъ, равно какъ и способъ веденія опыта; поводомъ къ этому послужило то обстоятельство, что, какъ указалъ проф. Himstedt изъ Дармштадта, методъ Joly, равно какъ и методъ Bunsen'a, не сво-

[1]) Proc. R. S. L., **41**. 352.
[2]) Proc. R. S., **47**. 218.

бодны отъ поправки. Оказалось, что тѣло, висящее внутри паровой камеры, претерпѣваетъ радіацію, зависящую отъ того, что стѣнки самой паровой камеры, какъ соприкасающіяся съ наружнымъ воздухомъ, по необходимости имѣютъ температуру низшую, чѣмъ висящая внутри камеры система. Эта радіація вызываетъ прогрессивное осажденіе пара на тѣлѣ, доходящее до 0,4—0,7 миллигр. въ 5 минутъ. Подробности новой конструкціи калориметра Joly слѣдующія:



Фиг. 20.

Съ лѣвой стороны вертикальной стѣнки *AA*, служащей подставкой, поддерживающей сверху вѣсы Сарторіуса (которыми пользовался Joly), прикрѣплена двухстѣнная цилиндрическая паровая камера *B*, внутри которой виситъ стремянка съ платиновымъ конусомъ *C*. Верхняя часть камеры укрѣплена неподвижно и имѣетъ боковую трубку *D* для впуска пара; нижняя можетъ отыматься по линіи *aa*. Водяной паръ впускается въ камеру *B* черезъ рукавъ *E F H*; у котораго часть *H* каучуковая.

Паропроводъ вставляется въ камеру только тогда, когда котелъ уже кипитъ полностію, при чемъ въ моментъ вставленія каучуковая часть *H* зажимается отъ руки, чтобы не наполнять паромъ комнату и особенно пространство вблизи вѣсовъ. До момента полнаго кипѣнія котла паропроводъ вставляется или въ особое отверстіе въ оконной рамѣ, или въ тягу. Joly убѣдился въ необходимости того, чтобы паръ, входящій въ камеру *B*, возможно быстро вытѣснилъ изъ нея воздухъ. Для этого онъ устроилъ нижнее отверстіе *O* камеры возможно широкимъ. Однако постоянный выходъ пара изъ камеры черезъ широкое отверстіе Joly считаетъ также вреднымъ, ибо черезъ такое отверстіе по его мнѣнію воздухъ можетъ вновь диффундировать въ камеру во время опыта. На основаніи этаго онъ поступаетъ слѣдующимъ образомъ: въ первое время движенія пара черезъ камеру нижнее отверстіе ея онъ оставляетъ совершенно открытымъ, а затѣмъ запираетъ его особой крышечкой *I*, снабженной сравнительно тонкимъ пароотводомъ.

Камера, какъ сказано, дѣлается двустѣнной, что имѣетъ цѣлью уменьшить поправку на радіацію. Для той же цѣли внутренняя поверхность ея сильно вызолочена, а снаружи она одѣта толстымъ сукномъ. Верхняя часть внутренней стѣнки сдѣлана конической, для того чтобы препятствовать паденію на тѣло капель конденсирующейся воды. Въ этой же части камеры находится отверстіе *K* для вставленія тормометра, которымъ измѣряется начальная температура тѣла. Передъ впускомъ пара этотъ термометръ вынимается и отверстіе *K* запирается пробкой.

Особенно сложнымъ является способъ запиранія верхняго отверстія камеры, черезъ которое идетъ къ вѣсамъ платиновая нить, несущая стремянку съ тѣломъ. Необходимо, чтобы паръ не выходилъ, или выходилъ возможно мало черезъ это отверстіе, иначе онъ можетъ конденсироваться на верхнихъ холодныхъ частяхъ платиновой нити, или даже проникнуть въ вѣсы. Для этой цѣли верхнее отверстіе камеры имѣетъ шлифованный флянецъ, на который ставится свободно маленькій латунный конусъ, также съ шлифованнымъ флянцемъ внизу и острыми краями верхняго отверстія, діаметромъ въ 2—3 м.м. На края этого отверстія кладется маленькій латунный кружочекъ вѣсомъ въ 22 милигр. съ отверстіемъ, только что достаточнымъ для прохожденія платиновой нити въ 0,1 м.м. толщины. (смотри рис. сбоку). Такъ какъ этой системой запиранія

верхняго отверстія выходъ пара изъ камеры все же не совершенно исключенъ, то для предотвращенія осѣданія его на верхнихъ частяхъ платиновой нити сверху кружечка располагается платиновая спираль *s*, нагрѣваемая токомъ, а нижнее отверстіе, впускающее платиновую нить въ вѣсы, заграждено особымъ деревяннымъ конусомъ *b* съ отверстіемъ въ 3 м.м., имѣющимъ назначеніе преграждать доступъ пара въ вѣсы. Joly признаетъ свой способъ запиранія верхняго отверстія очень удобнымъ и говоритъ, что вся эта система кружечковъ и, свободныхъ и несвободныхъ конусовъ, разъ уставленная, нисколько не препятствуетъ точности взвѣшиваній: платиновая нить своими качаніями сама устанавливаетъ кружечекъ и латунный конусъ въ положеніе наибольшей своей свободы. Я не могу однако согласиться съ этимъ; я долго работалъ съ инструментомъ, представлявшимъ точную копію описанной сейчасъ системы Joly, и 1) не могъ никогда достигнуть такой установки, чтобы она не разстраивалась отъ ничтожныхъ толчковъ и даже теченій воздуха, 2) а потому не могъ достигнуть точности взвѣшиваній большей 1 милигр. Поэтому, измѣняя систему Joly, я началъ именно съ этой ея части.

Вычисленія тепла по количеству осѣвшаго пара Joly производитъ по слѣдующимъ даннымъ:

1) Опредѣляется начальная температура тѣла пріемомъ, указаннымъ выше, т.-е. посредствомъ термометра, вставленнаго въ отверстіе *K* и касающагося своимъ резервуаромъ конуса съ тѣломъ; отсчитыванія этого термометра дѣлаются нѣсколько разъ до момента впуска пара.

2) Конечная температура тѣла и пара опредѣляется на основаніи показаній барометра и таблицъ температуръ кипѣнія воды при разныхъ давленіяхъ.

3) Паръ, входящій, въ камеру считается совершенно сухимъ, сообразно съ чѣмъ и берется извѣстное (соотвѣтствующее данной температурѣ) тепло его конденсаціи.

4) Количество осѣвшаго въ стремянкѣ пара исправляется a) на величину радіаціи, которая опредѣляется по привѣскѣ пара, наблюденному, за извѣстный промежутокъ времени послѣ окончательнаго нагрѣва, и по количеству времени, потребовавшемуся на полное нагрѣваніе тѣла и b) на привѣсъ при переходѣ въ взвѣшиваніяхъ отъ воздуха къ пару. Послѣдняя величина равна объему тѣла и стремянки въ куб. сант.

умноженному на 0,00064 гр. (разность вѣсовъ 1 куб. сант. пара и воздуха).

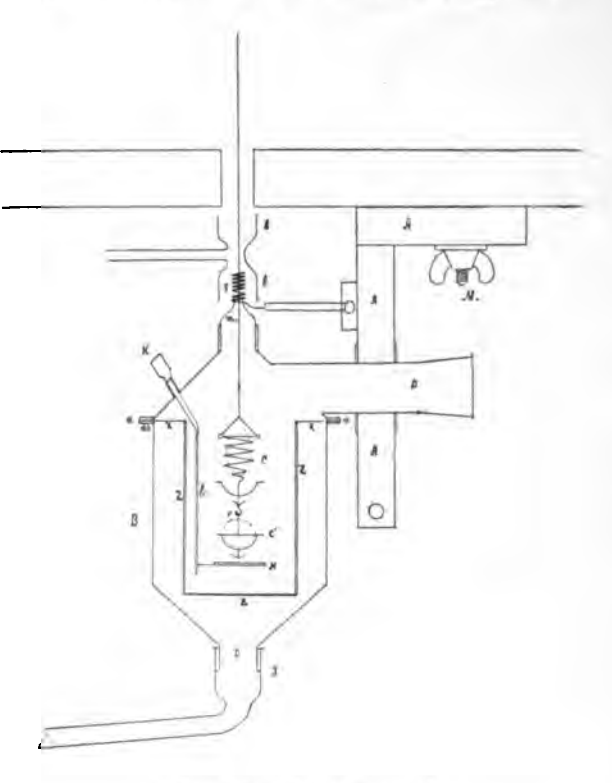
Точность, указываемая Joly для этой новой системы его калориметра, довольно значительна; она доходитъ до 0,1%; однако это имѣетъ мѣсто только въ случаѣ большихъ навѣсокъ изслѣдуемаго тѣла (напр. до 70 гр. $BaSO_4$); при навѣскахъ въ 2—5 гр. она не подымается выше 1%, въ чемъ пришлось убѣдиться какъ мнѣ, такъ и многимъ другимъ, работавшимъ въ нашей лабораторіи съ калориметромъ Joly.

Немного спустя Joly выработалъ болѣе точную, но и нѣсколько болѣе сложную дифференціальную систему. Сущность послѣдней состоитъ въ томъ, что подъ вѣсами располагается большая паровая камера, въ видѣ горизонтальнаго цилиндра, въ которой помѣщаются двѣ стремянки: одна, содержащая сосудъ съ тѣломъ (Joly пользовался подобной системой для опредѣленій теплоемкости газовъ при постоянномъ объемѣ), другая, содержащая пустой сосудъ того же объема. Стремянки привѣшены къ разнымъ чашкамъ вѣсовъ, поэтому конденсаціи на нихъ пара, происходящія отъ радіаціи, взаимно компенсируются. Закрываніе двухъ верхнихъ отверстій, пропускающихъ къ вѣсамъ платиновыя нити, тождественно съ предыдущей системой.

Стремясь сдѣлать калориметръ Joly болѣе удобнымъ для работъ, а также возвысить его точность для случая работъ съ малыми количествами тѣлъ, я прежде всего постарался измѣнить верхнюю часть паровой камеры и именно ту, черезъ которую выходитъ къ вѣсамъ платиновая нить. Какъ сказано, мнѣ не удавалось никогда съ системой конусовъ и кружечка Joly производить взвѣшиванія точнѣе 1 милигр.; я объясняю это тѣмъ, что при этой конструкціи нельзя никогда вполнѣ освободиться отъ тренія нити о стѣнки отверстія латуннаго кружечка. Поэтому прежде всего я постарался освободить платиновую нить, сдѣлавъ верхнее отверстіе достаточно широкимъ, и устранять выходящій изъ него паръ отсасываніемъ. Детали выработаннаго мною приспособленія понятны изъ прилагаемаго рисунка [1]). Въ верхнее отверстіе камеры, вмѣсто подвижного латуннаго конуса, вставленъ неподвижный стеклянный конусъ m, съ доста-

[1]) W. A. **59** (1896), s. 229.

точно широкимъ верхнимъ отверстіемъ (до 5 м.м.). Онъ сдѣланъ изъ стекла для того, чтобы можно было видѣть положеніе платиновой нити и поправлять случайныя (происходящія иногда даже во время самаго опыта) отклоненія нити отъ центральнаго положенія; это достигается въ моей системѣ легкимъ передвиганіемъ всей подстановки *A*, удерживающей камеру и прикрѣпленной для этой цѣли къ полкѣ, несущей вѣсы, помощью винта *M*. Я сохранилъ систему подогрѣванія выходящаго пара и самаго стекляннаго конуса *m* помощью платиновой спирали, нагрѣваемой токомъ, но такъ какъ стекло представляетъ собою худшій проводникъ тепла въ сравненіи съ латунью, то, для избѣжанія образованія въ верхнемъ отверстіи конуса *m* закупоривающей его капли воды (понижающей своимъ треніемъ чувствительность взвѣшиваній), пришлось нижніе два оборота этой спирали положить прямо на стѣнки стекляннаго конуса. Платиновая спираль *s* покрыта сверху колпачкомъ особаго отсасывающаго аппарата *b*, *b*, соединеннаго въ водянымъ насосомъ. Этотъ аппаратъ состоитъ изъ небольшой стеклянной трубки, сильно суженной посерединѣ; къ узкой части припаяна боковая трубка, ведущая къ насосу. Механизмъ дѣйствія таковъ: нижній колпачокъ засасываетъ паръ, выходящій изъ камеры и подогрѣтый спиралью s — верхній сосетъ сверху воздухъ; струя послѣдняго, направляясь въ суженіе аппарата, препятствуетъ пару диффундировать выше этого суженія. При достаточно сильномъ отсасываніи все это приспособленіе функціони-



Фиг. 21. ($^1/_3$ нат. вел.)

руетъ совершенно точно, при чемъ платиновая нить является совершенно свободной и позволяетъ производить взвѣшиванія съ точностью до 0,1 милигр., а при условіи болѣе чувствительныхъ вѣсовъ и далѣе.

Вторымъ измѣненіемъ, которое я сдѣлалъ въ калориметрѣ Joly, было введеніе особаго приспособленія, почти совершенно устраняющаго радіацію. Это приспособленіе состоитъ изъ закрытаго снизу цилиндра *zz*, свернутаго изъ двухъ слоевъ частой латунной сѣтки, который помощью трехъ тонкихъ проволочекъ *xx* виситъ внутри паровой камеры. Стремянка съ нагрѣваемымъ тѣломъ виситъ внутри этого сѣточнаго цилиндра. Роль цилиндра совершенно понятна: не мѣшая пару свободно и быстро наполнять камеру, онъ самъ претерпѣваетъ редіацію, защищая почти сполна отъ послѣдней внутри его висящую корзинку съ тѣломъ. Я говорю почти сполна, ибо все же слабая радіація остается: она зависитъ отъ того, что сверху сѣточный цилиндръ открытъ (закрывать его сверху неудобно въ виду возможности спаданія на тѣло капель воды), и тѣло такимъ образомъ не ограждено отъ радіаціи на верхнюю стѣнку камеры. Но эта радіація уже совершенно ничтожна: она даетъ привѣску пара не болѣе 0,1 милигр. въ 10 минутъ; такъ что въ обыкновенныхъ опытахъ, продолжающихся не болѣе этого промежутка времени, является совершенно незамѣтной.

Наконецъ, я не нашелъ возможнымъ запирать нижнее отверстіе камеры пароотводомъ изъ тонкой трубки. Какъ мнѣ пришлось убѣдиться, такого рода трубочка часто запирается каплями воды, стекающими со стѣнокъ камеры. Для продавливанія этихъ капель черезъ трубочку необходимо хотя бы и ничтожное увеличеніе давленія пара. Въ моментъ, когда капелька выталкивается изъ трубочки, этотъ избытокъ давленія падаетъ и стремянка съ тѣломъ получаетъ небольшой толчокъ совершенно препятствующій отвѣшиванію долей миллиграмма. Поэтому отводъ пара *I* изъ нижняго отверстія камеры я нахожу необходимымъ дѣлать трубкой не менѣе 1 сант. діаметромъ. Для избѣжанія обратной диффузіи воздуха полезно эту трубку слегка изогнуть въ бокъ, соединивъ далѣе съ холодильникомъ.

Введеніе описанныхъ приспособленій и улучшеній въ систему Joly не привело, однако, къ возвышенію точности инструмента: пришлось искать другихъ источниковъ ея пониженія и озабо-

титься ихъ устраненіемъ. Дѣйствительно, разсматривая методъ Joly, можно задаться слѣдующими вопросами: 1) точно ли показываетъ термометръ, стоящій рядомъ съ тѣломъ, начальную температуру этого послѣдняго? 2) Можно ли ручаться, что паръ, попадающій въ камеру черезъ паропроводъ, по необходимости довольно длинный, совершенно сухъ?

Послѣднее я постарался повѣрить для моего паропровода тѣмъ, что вставлялъ въ камеру тщательно вывѣренный термометръ и пускалъ въ нее паръ съ такой быстротой, какую допускаютъ условія работъ съ паровымъ калориметромъ. Я всегда находилъ, что температура пара въ камерѣ замѣтно отличалась отъ температуры сухого пара, т.-е. температуры кипѣнія воды соотвѣтствовавшей данному барометрическому давленію. Разность доходила до 1°. Понятно, что при такихъ условіяхъ о сухости пара говорить невозможно. Я пробовалъ вставлять въ паропроводъ разнаго рода сѣтки, но это помогало мало.

Мнѣ удалось, наконецъ, устранить этотъ, вѣроятно главный источникъ сравнительно малой точности метода Joly только кореннымъ измѣненіемъ самого принципа опредѣленія тепла помощью парового калориметра,—измѣненіемъ, которое исключаетъ надобность пользоваться непремѣнно сухимъ паромъ, а вмѣстѣ съ тѣмъ устраняетъ и необходимость опредѣлять начальную температуру тѣла помощью термометра, поставленнаго съ нимъ рядомъ.

Сущность этого новаго метода, который можно назвать компаративнымъ, состоитъ въ слѣдующемъ. Пусть даны два тѣла A и B, мало отличающіяся другъ отъ друга своими термическими свойствами, т.-е. теплоемкостью, теплопроводностью и т. д. Если они находились достаточно долгое время рядомъ, то можно быть увѣреннымъ, что они во всякій данный моментъ имѣютъ одинаковую температуру t, хотя, можетъ быть, и отличную немного отъ температуры окружающаго воздуха. Далѣе, если эта послѣдняя немного колеблется, вызывая колебнія температуры этихъ тѣлъ, то все же можно допустить, что колебанія эти, въ силу указанной близости ихъ термическихъ свойствъ, будутъ одинаковы и оба тѣла во всякій моментъ будутъ имѣть очень близкія между собой температуры. Предположимъ теперь, что на наши два тѣла, висящія въ двухъ стремянкахъ въ паровой камерѣ, быстро пущенъ нѣкоторый, хотя бы и не совсѣмъ сухой паръ, коэффиціентъ влажности котораго пусть

будетъ k и скрытое тепло конденсаціи l, отличное отъ нормальнаго $\lambda = 537$ калор.; этотъ паръ нагрѣетъ ихъ до нѣкоторой температуры T, при чемъ на тѣлахъ конденсируются количества пара a и b.

Если вѣса нашихъ тѣлъ будутъ p и p' а x и x', среднія теплоемкости ихъ въ интервалле между температурой комнаты и температурой кипѣнія воды при данномъ атмосферномъ давленіи (отъ послѣдней она разнится какъ сказано не болѣе какъ на 1°), то

$$(T-t)\ px = kla$$
$$\text{и } (T-t)\ p'x' = klb,$$

что даетъ по раздѣленіи:

$$\frac{px}{p'x'} = \frac{a}{b}.$$

Если тѣломъ A является нѣкоторая жидкость, а тѣломъ B служитъ вода, средняя теплоемкость которой въ интервалле 20°—100° равна 1.0055 (Regnault), то

$$x = \frac{a \cdot p'}{b \cdot p} \cdot 1{,}0055.$$

Таковъ принципъ метода опредѣленія теплоемкостей непосредственнымъ сравненіемъ. Онъ осуществляется въ моемъ приборѣ слѣдующимъ образомъ. Внутри камеры, въ полости указаннаго выше сѣточнаго цилиндра zz, висятъ двѣ платиновыя корзинки c и c', одна сцѣпляясь съ другой. Для сцѣпленія служитъ особый крючокъ p, сдѣланный изъ непроводящаго, или дурно проводящаго тепла матеріала, напр., стекла. Я пользуюсь обыкновенно платиновымъ крючкомъ эмалированнымъ сверху стекломъ. Каждая изъ этихъ корзинокъ сдѣлана изъ платины и состоитъ: верхняя изъ спирали, куда вкладывается изслѣдуемое тѣло, изъ чашечки для сбиранія конденсированнаго пара и изъ малаго платиноваго конусика внизу этой чашечки, назначеніе котораго собирать капельки пара, осѣдающаго на нижней поверхности чашечки. Нижняя c' состоитъ изъ тѣхъ же частей, но безъ спирали; въ нее кладется небольшой шарикъ, наполненный водой и служащій тѣломъ B, т.-е. объектомъ термическаго сравненія (шарикъ этотъ лучше класть не прямо въ чашечку, а на кусочекъ платиновой сѣтки, лежащей на днѣ, чтобы не вызвать слишкомъ большой конденсаціи пара съ нижней стороны чашки). Ниже обѣихъ корзинокъ находится кольцо N, которое прикрѣплено къ особой штангѣ l, выходящей наружу

камеры и снабженной костяной рукояткой k. При вытягиваніи рукоятки кольцо со штангой приподнимается и снимаетъ съ крючка нижнюю корзинку (конечно, нужно озаботиться, чтобы крючокъ верхней корзинки былъ направленъ остріемъ влѣво). Затѣмъ рукоятка можетъ быть опущена и нижняя корзинка, повиснувъ на кольцѣ N, уже не сцѣпится вновь съ верхней. Это приспособленіе, какъ видно, имѣетъ своимъ назначеніемъ опредѣлять раздѣльно количества пара a и b, входящія въ формулу. Производство опыта съ этой системой въ высшей степени просто и состоитъ въ слѣдующемъ:

Привѣшиваютъ верхнюю корзинку вмѣстѣ съ тѣломъ (вѣса корзинки и тѣла опредѣляются отдѣльно) къ крючку платиновой нити внутри камеры и все это тарируютъ; пусть эта тара$=Q'$ гр. Затѣмъ прицѣпляютъ нижнюю корзинку вмѣстѣ съ водянымъ шарикомъ (вѣса отдѣльныхъ частей этой системы также должны быть извѣстны) и вновь тарируютъ; пусть эта общая тара$=Q$. Послѣ этого приставляютъ нижнюю часть паровой камеры, завинчиваютъ соотвѣтствующіе винты, соединяютъ нижнее отверстіе камеры помощью пароотвода съ холодильникомъ, затыкаютъ боковое отверстіе D пробкой и всю систему оставляютъ въ покоѣ по крайней мѣрѣ на 1 часъ, чтобы начальная температура обѣихъ корзинокъ вмѣстѣ съ ихъ содержимымъ выравнялась.

Въ это время разогрѣваютъ котелъ, пароотводъ котораго (въ моемъ приборѣ онъ состоитъ изъ ряда мѣдныхъ трубъ соединенныхъ шарнирами, такъ что весь паропроводъ можетъ поворачиваться и изгибаться) направленъ въ особое отверстіе въ окнѣ. Когда вода въ котлѣ приведена въ кипѣніе, начинаютъ опытъ, а именно: 1) пускаютъ воду въ холодильникъ, находящійся сбоку и служащій для конденсаціи пара, отработавшаго въ камерѣ B; 2) открываютъ водяной насосъ и тѣмъ приводятъ въ дѣйствіе отсасывающій аппаратъ, 3) открываютъ пробку боковаго отверстія камеры и вставляютъ въ него пароприводъ. Для того чтобы во время этой операціи паръ не наполнялъ пространства около вѣсовъ и не осѣдалъ бы на окружающихъ приборахъ, въ моемъ паропроводѣ есть особая заслонка, которая закрываетъ на время движеніе пара по паропроводу, избытокъ послѣдняго выходитъ въ это время изъ котла черезъ особый предохранительный клапанъ. Когда паропроводъ вставленъ, открываютъ его заслонку, и затѣмъ 4) пу-

скаютъ токъ въ спираль s. Слѣдуетъ остерегаться пускать токъ въ спираль ранѣе впуска пара въ камеру, ибо сильно накалившись, она можетъ произвести трещину въ стеклянномъ конусѣ. Слѣдуетъ также убѣждаться короткимъ замыканіемъ передъ опытомъ, что спираль достаточно нагрѣвается. Нагрѣваніе нужно считать достаточнымъ: когда спираль (безъ пара) при короткомъ замыканіи разогрѣвается до слабаго каленія. При токѣ пара спираль отнюдь не должна свѣтиться.

После впуска пара ждутъ 5—10′ минутъ, по прошествіи которыхъ начинаютъ взвѣшиванія. Первымъ взвѣшиваніемъ опредѣляютъ количество пара, осѣвшаго на обѣихъ корзинкахъ вмѣстѣ; пусть это количество за вычетомъ тары Q равно M. Кончивъ это взвѣшиваніе, подымаютъ рукоятку K вверхъ и снимаютъ нижнюю корзинку. Что это снятіе дѣйствительно произошло, въ этомъ убѣждаются осторожнымъ спусканіемъ арретира вѣсовъ, не снимая разновѣсокъ отъ перваго взвѣшиванія. Если стрѣлка идетъ влѣво, то разцѣпленіе произошло. Послѣ этого снимаютъ съ правой чашки вѣсовъ всѣ разновѣски и производятъ второе взвѣшиваніе, которое за вычетомъ тары Q даетъ m — количество пара, конденсировавшагося на одной верхней корзинкѣ. $M—m$ даетъ n—количество пара, конденсировавшагося на одной нижней корзинкѣ. Этими двумя взвѣшиваніями исчерпывается опытъ, который и прекращаютъ въ слѣдующемъ порядкѣ: размыкаютъ токъ, идущій въ спираль, затѣмъ тушатъ горѣлку, нагрѣвающую котелъ, и наконецъ останавливаютъ насосъ и холодильникъ.

Раціонально послѣ этого развинтить камеру возможно горячей, ибо при этомъ вода, осѣвшая на внутреннихъ стѣнкахъ, сама испарится и не придется прибѣгать къ нѣсколько сложному вытиранію ея внутренности.

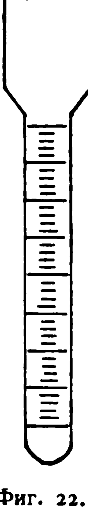
Затѣмъ снимаютъ корзинки; тѣло и водяной шарикъ вытираютъ, а корзинки прокаливаютъ на простой горѣлкѣ, при чемъ верхнюю корзинку держатъ щипчиками эмалированнымъ крючкомъ кверху, чтобы его не испортить; прокаливаютъ вообще слабо.

Послѣ этого все готово къ новой сборкѣ прибора для втораго опыта.

Слѣдуетъ замѣтить однако, что при работахъ съ тѣлами дурно проводящими тепло, повтореніемъ опытовъ съ тѣмъ же тѣломъ не слѣдуетъ слишкомъ спѣшить. Лучше всего, собравъ аппаратъ,

т.-е. произведя оба тарированія и завинтивъ камеру, оставить весь приборъ на ночь и повторить опытъ на слѣдующее утро.

Вводить поправки на радіацію, какъ сказано, при 10-минутномъ опытѣ нѣтъ надобности; но полученныя числа m и n должны быть исправлены на разницу взвѣшиваній обѣихъ корзинокъ вмѣстѣ съ помѣщенными въ нихъ шариками въ воздухѣ и въ водяномъ парѣ. Эти поправки производятся, вычитая изъ m и n величины объемовъ каждой изъ корзинокъ вмѣстѣ съ объемомъ тѣла и соотвѣтственно съ объемомъ водяного шарика, умноженныя на 0,00064. Объемы корзинокъ находятся вычисленіемъ изъ ихъ вѣсовъ, принимая уд. вѣсъ платины=21. Объемы тѣла и водяного шарика должны быть опредѣлены отдѣльно. Для этой цѣли можетъ служить простой приборчикъ, представленный на рисункѣ. Приборчикъ частью наполненный водой, закрывается пробкой и переворачивается. Замѣчается уровень воды въ трубкѣ раздѣленной на куб. сант. Затѣмъ приборчикъ ставится пробкой вверхъ, послѣдняя осторожно приподымается и въ него бросается шарикъ, объемъ котораго требуется опредѣлить. Пробка закрывается, приборчикъ вновь переварачивается и измѣнившійся уровень воды покажетъ объемъ, занимаемый шарикомъ.



Фиг. 22.

По введеніи указаннаго исправленія вычисленія опыта не представляютъ особыхъ затрудненій. Пусть будутъ: p — вѣсъ верхней корзинки (безъ стеклянной напайки нижняго крючка), 0,032—теплоемкость платины; s — тепловое значеніе этой стеклянной напайки (принимая за малостью ея вѣса теплоемкость стекла=0,2); P—вѣсъ тѣла, x—подлежащая опредѣленію теплоемкость его; p'—вѣсъ нижней корзинки и S—тепловое значеніе всего водяного шарика, включая и стекло; наконецъ m' и n'—исправленныя вѣса конденсированнаго пара, тогда очевидно:

$$\frac{s + p \cdot 0{,}032 + Px}{p' \cdot 0{,}032 + S} = \frac{m'}{n'} \, 1{,}0055,$$

откуда находится величина x.

Величина S можетъ быть найдена вычисленіемъ, изготовляя шарики изъ стекла опредѣленной теплоемкости; но такъ какъ большинство тѣлъ является необходимымъ изслѣдовать въ сте-

12*

клянныхъ капсуляхъ, то теплоемкость этого же стекла, а отсюда и S, можетъ быть найдена слѣдующимъ образомъ. Изготовляютъ водяной шарикъ въ которомъ пусть будутъ вѣсъ стекла p'' и вѣсъ воды p'''. Изъ того же стекла изготовляютъ массивный сплошной шарикъ; пусть вѣсъ его P. Этотъ массивный шарикъ кладутъ въ верхнюю корзинку, водяной—въ нижнюю и производятъ опытъ, какъ описано выше. При этомъ, въ виду значительной разности между тепловыми свойствами обоихъ шариковъ, очевидно необходимо, для болѣе полнаго выравниванія начальной температуры, оставить ихъ въ камерѣ до опыта на довольно долгое время напр., на ночь, тогда

$$\frac{s + p.\,0{,}032 + Px}{p'\,0{,}032 + p''x + p'''} = \frac{m'}{n'}\,1{,}0055,$$

откуда легко найти x, т.-е. теплоемкость стекла, изъ котораго изготовлены какъ нижній ширинѣ съ водой, такъ и верхній сплошной. Это величина послужитъ какъ для дальнѣйшихъ изслѣдованій, такъ и для вычисленія величины S.

Многолѣтнее испытаніе, которому я подвергъ описанный методъ опредѣленія теплоемкостей, работая съ нимъ самъ, а такъ же предлагая небольшія изслѣдованія практикантамъ нашей лабораторіи, показало, что этотъ методъ

1) является чрезвычайно простымъ по роду необходимыхъ при немъ манипуляцій, такъ какъ все опредѣленіе требуетъ только двухъ взвѣшиваній,

2) благодаря этому онъ даетъ сразу наивысшую точность результатовъ, даже въ рукахъ начинающихъ и сравнительно малоопытныхъ практикантовъ,

3) что посредствомъ его легко достигнуть точности результатовъ въ 0.1%, при осажденіи пара въ каждой корзинкѣ не болѣе 0,2 гр., что, какъ легко видѣть, соотвѣствуетъ предѣлу чувствительности моихъ вѣсовъ (0,2 милигр. составл. 0,1% отъ 0,2 гр.). При конденсаціи большихъ количествъ пара точность очевидно легко можетъ быть увеличена,

4) даетъ цифры вельма близкія къ даннымъ другихъ методовъ, какъ въ томъ легко убѣдиться изъ слѣдующаго сопоставленія.

	Паровой калор.	Методъ смѣшенія.
Тюринг. стекло	0,2018	0,2005
Амиленгидратъ	0,7482	0,7487
Ацеталь	0,5208	0,519

Описанный пріемъ опредѣленія теплоемкости посредствомъ сравненія съ водянымъ шарикомъ пригоденъ для всѣхъ тѣлъ, теплопроводность которыхъ можно считать близкой къ теплопроводности воды (разница теплоемкости не имѣетъ при этомъ большого значенія). Къ этой категоріи относятся почти всѣ органическія жидкости, а также вѣроятно и нѣкоторыя твердыя тѣла (особенно если озаботиться о тщательномъ выравниваніи ихъ начальныхъ температуръ съ температурой водяного шарика).

Для опредѣленія теплоемкостей металловъ водяной шарикъ слѣдуетъ замѣнять шарикомъ, сдѣланнымъ изъ какого-либо металла, теплоемкость котораго хорошо извѣстна, напр., платины, или хим. чистаго серебра.

А. Н. Щукаревъ.

Таблица для приведенія вѣсовъ тѣлъ, опредѣленныхъ съ латуннымъ разновѣсомъ, къ пустотѣ.

У. в.	100 grs.	200	300	400	500	600	700	800	900
0.7	+0.157gr.	+0.314	+0.471	+0.628	+0.785	+0.942	+1.099	+1.256	+1.413
0.8	0.136	0.272	0.408	0.544	0.680	0.816	0.952	1.088	1.224
0.9	0.119	0.238	0.357	0.476	0.595	0.714	0.833	0.952	1.071
1.0	0.106	0.212	0.318	0.424	0.530	0.636	0·742	0.848	0.954
1.1	0.095	0.190	0.285	0.380	0.475	0.570	0.665	0.760	0.855
1.2	0.086	0.172	0.258	0.344	0.430	0.516	0.602	0.688	0.774
1.3	0.078	0.156	0.234	0.312	0.390	0.468	0.546	0.624	0.702
1.4	0.071	0.142	0.213	0.284	0.355	0.426	0.497	0.568	0.639
1.5	0.066	0.132	0.198	0.264	0.330	0.396	0.462	0.528	0.594
1.6	0.061	0.122	0.183	0.244	0.305	0.366	0.427	0.488	0.549
1.7	0.056	0.112	0.168	0.224	0.280	0.336	0.392	0.448	0.504
1.8	0.052	0.104	0.156	0.208	0.260	0.312	0.364	0.416	0.468
1.9	0.049	0.098	0.147	0.196	0.245	0.294	0.343	0.392	0.441
2.0	0.046	0.092	0.138	0.184	0.230	0.274	0.322	0.368	0.414
2.5	0.034	0.068	0.104	0.136	0.170	0.208	0.238	0.272	0.306
3.0	0.026	0.052	0.078	0.104	0.130	0.156	0.182	0.208	0.234
3.5	0.020	0.040	0.060	0.080	0.100	0.120	0.140	0.160	0.180
4.0	0.016	0.032	0.048	0 064	0.080	0.096	0.112	0.128	0.144
4.5	0·012	0.024	0.036	0.048	0.060	0.072	0.084	0.096	0.108
5.0	0.010	0.020	0.030	0.040	0.050	0.060	0.070	0.080	0.090
5.5	0.007	0.014	0.021	0.028	0.035	0.042	0.049	0.056	0.063
6.0	0.006	0.012	0.018	0.024	0.030	0.036	0.042	0.048	0.054
6.5	0.004	0.008	0.012	0.016	0.020	0.024	0.028	0.032	0.036
7.0	0.003	0.006	0.009	0.012	0.015	0.018	0.021	0.024	0.027
7.5	0.002	0.004	0.006	0.008	0.010	0.012	0.014	0.016	0.018
8.9	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005	0.006	0.007	0.008	0.009
10	—0.002	—0.004	—0.006	—0.008	—0.010	—0.012	—0.014	—0.016	—0.018
11	0.003	0.006	0.009	0.012	0.015	0.018	0.021	0.024	0.027
12	0.004	0.008	0.012	0.016	0.020	0.024	0.028	0.032	0.036
13	0.005	0.010	0.015	0.020	0.025	0.030	0.035	0.040	0.045
14, 15	0 006	0.012	0.018	0.024	0.030	0.036	0.042	0.048	0.054
16, 17	0.007	0.014	0.021	0.028	0.035	0.042	0.049	0.056	0.063
18,19,20	0.008	0.016	0.024	0.032	0.040	0.048	0.056	0.064	0.072
21	—0.009	—0.018	—0.027	—0.036	—0.045	—0.054	—0.063	—0.072	—0.081

Таблица теплоемкостей нѣкоторыхъ тѣлъ.

Названіе.	Интерв.	Тепл.	
Алюминій . . .	0°	0.206	Lorenz.
„ . . .	20°	0.213	Naccari.
„ . . .	15—100	0.212	Regnault.
„ . . .	0—300	0.22	Le Verrier.
„ . . .	0—100	0.227	Richards.
„ . . .	20—100	0.222	I обр.*
„ . . .	20—100	0.2164	II обр.*
Бромъ	13—45	0.107	Andrews.
Бензолъ . . .	10°	0.407	„
Гипсъ	—	0.273	„
Желѣзо . . .	0—100	0.11	Regnault.
Золото	0—100	0.0316	Violle.
Іодъ	9—100	0.0054	Regnault.
Латунь	0—100	0.093	„
сѣтка . . .	0—100	0.0906	* „
Магній	20—50	0.245	Kapp.
„	0	0.245	Lorenz.
Мѣдь	0—100	0.093	Kopp.
„	17—247	0.0968	Bède.
Никель	15—100	0.109	Regnault.
Олово	0—100	0.0559	Bunsen.
„	0	0.0536	Lorenz.
„	3—100	0.0561	Bartoli.
Платина . . .	0—100	0.0326	Tomlison.
„ . . .	0—100	0.0323	Bunsen.
„ . . .	0—100	0.0324	Regnault.
„ . . .	0—100	0.0323	Violle.
Платина . . .	0—800°	0.0365	Violle.
Ртуть	0—100	0.0334	Regnault.
„	20—50	0.0331	Winkelm.
„	0	0.03337	Naccari.
„	100	0.0328	„
Серебро . . .	0—100	0.0559	Bunsen.
„ . . .	3—100	0.05608	Bart. Strac.
„ . . .	23	0.0550	Naccari.
„ . . .	100	0.0566	„
„ . . .	0—265	0.0565	Le Verrier.
„ . . .	0—100	0.057	Regnault.
Стекло	—	—	„
„ Verre dur rec.	0—100	0.1874	Зубовъ.
Стекло іенское 59 III	„	0.1978	„
Стекло іенское норм.	„	0.1936	„
Стекло Ритинга	„	0.1972	„
Флинтгласъ . .	„	0.123	„
Хрусталь тугоп.	„	0.166	„
Цинкъ	0—100	0.0935	Bunsen.
„	18	0.0918	Naccari.
Эбонитъ . . .	0—100	0.3387	Цингеръ и
Пробка	„	0.4852	Щегляевъ.
Пальм. дерево	„	0.4194	„
Асбестъ . . .	„	0.202	Оболенск.
Картонъ . . .	„	0.367	Златоврат.

Названіе.	Интерв.	Тепл.		Названіе.	Интерв.	Тепл.	
Шерсть	0—100	0.455	Златоврат.	H_2SO_4 . . .	—	0.336	
Полотно . . .	0—100	0.382	»	Fe_2O_3 . . .	—	0.167	
Парафиновое масло . . .	20	0.4656	*	Fe_3O_4 . . .	—	0.168	
Нитробензолъ .	15—20	0.3399	Regnault	KNO_3 . . .	—	0.239	
Хлороформъ .	30	0.235	»	$KClO_3$ . . .	—	0.210	
4-хлористый углеродъ . . .	30	0.235	»	$KMnO_4$ . . .	—	0.179	
4-хлористый углеродъ . . .	30	0.240	»	H_2SO_4 . . .	—	0.190	
Этил. эѳиръ .	0	0.529	»	$K_2Cr_2O_7$ . .	—	0.187	
» » .	30	0.546	»	$MgSO_4$ . . .	—	0.222	
$AgNO_3$ . . .	—	0.143		NaCl	—	0.214	
$CaCO_3$ . . .	—	0.205		Na_2SO_4 . . .	—	0.229	
CuO	—	0.142		Na_2CO_3 . .	—	0.273	
				NH_4Cl . . .	—	0.373	
				NH_4NO_3 . .	—	0.455	

Таблица теплопроводности нѣкоторыхъ тѣлъ.

Черезъ 1 куб. сант. при разности температуръ въ 1° проходитъ въ 1 сек. малыхъ калорій:

Аллюминій	0,35
Свинецъ	0,08
Желѣзо	0,18
Сталь	0,12
Мѣдь	0,90
Латунь	0,25
Нейзильберъ	0,08
Платина	0,10
Серебро	1,10
Висмутъ	0,017
Цинкъ	0,29
Олово	0,15

*) Звѣздочкой отмѣчены опредѣленія сдѣланныя различными практикантами нашей лабораторіи.

Стекло	0,002.
Ртуть	0,015.
Уголь	0,00041.
Мраморъ	0,0011.
Мѣлъ	0,0022.
Пемза	0,0006.
Пробка	0,0007.
Эбанитъ	0,0004.
Каучукъ	0,0004.
Рогъ	0,000087.
Картонъ	0,00035.
Фланель	0,00035.
Лава	0,000083.
Песокъ	0,00013.

Теплопроводность газовъ колеблется около:

0,00005.

Плотность нѣкоторыхъ тѣлъ.

Алюминій	2,6
Свинецъ	11,3.
Желѣзо	7,8.
Сталь	7,8.
Стекло	2,5
Золото	19,3.
Платина	21,5.
Дерево	0,5.
Пробка	0,2.
Мѣдь	8,7.
Латунь	8,5.
Нейзильберъ	8,5.
Никель	8,9.
Серебро	10,4.
Цинкъ	7,1.
Олово	7,3.
Ртуть	13,6.

Сводъ опредѣленій.

1) ....

2)

3) ....

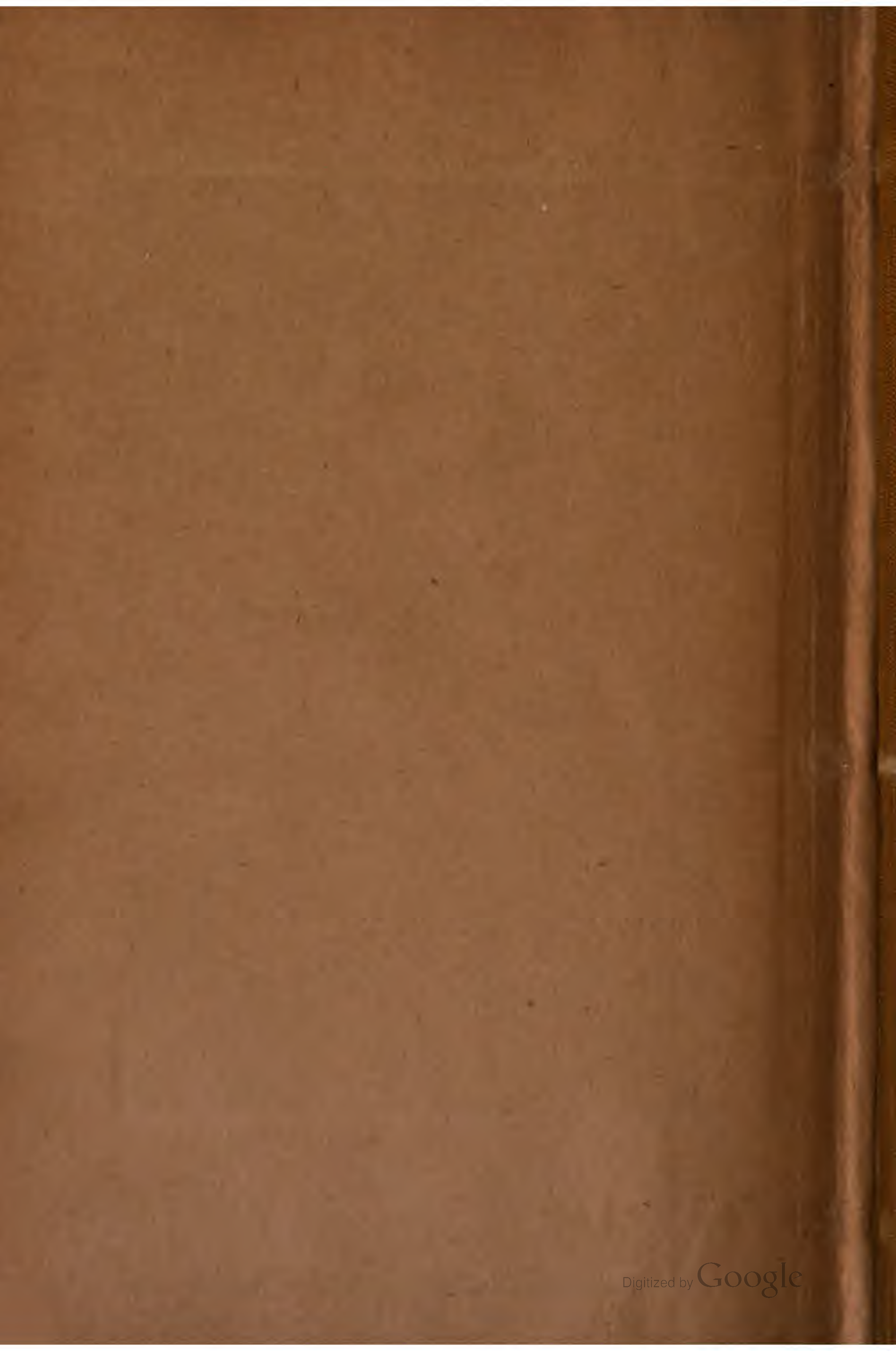
Сред.

Опредѣленія тепл..........

(*Замѣч. о реагентахъ, изъ концентрац., теплоем. и анализахъ.*)

Составъ нагрѣваемой системы:

	Матеріалъ.	Вѣсъ.	Теплоемкость.	Тепл. Знач.
Калорим. и мѣшалка.				
Камера и друг. } Погруж. части }				
Пробка				
Стекло.				
Друг. металл. части.				
Термом. № } Резервуар.				
Стержень .				
Ртуть . .				
			S=	



COUNTWAY LIBRARY
HC 2CJ9 S